56058.

# Studie

über

# Kupfer-Nickel-Kobaltlegierungen.

Von der königlich technischen Hochschule zu Breslau zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Max Waehlert**

aus Meiningen.

Referent:

Prof. K. Friedrich.

Korreferent:

Prof. Dr. Ing. P. Oberhoffer.

ACAD. LUGD. BAT BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. März 1914.

**WIEN, 1914.**

Manzsche k. u. k. Hof-Verlags- und Universitäts-Buchhandlung.

I., Kohlmarkt 20.

Erschien auch in der „Österreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen“, 1914, Nr. 25 bis 29.

Meinen lieben Eltern.

# Lebenslauf.

Ich bin am 31. Mai 1888 in Meiningen geboren. Nach Absolvierung der Volksschule in Teplitz-Schönau besuchte ich das dortige Gymnasium und bestand im Juli 1907 die Matura. Im darauffolgenden Herbste bezog ich die k. k. montanistische Hochschule in Leoben, legte dort nach viersemestrigem Studium die erste Staatsprüfung ab und setzte meine Studien sodann in Aachen fort. Am 30. Jänner 1912 bestand ich das Diplomexamen als Metallhüttenmann. Seit dem 1. Mai 1912 bin ich Assistent an der königlich technischen Hochschule zu Breslau.

# Studie über Kupfer-, Nickel-, Kobalt-Legierungen.

Veranlassung zu folgender Arbeit waren die Erfolge und guten Erfahrungen, die die Amerikaner mit der Verwendung von Monel-Metall gemacht haben. Monel-Metall ist bekanntlich eine Legierung von einem Teil Kupfer und drei Teilen Nickel. Seine Farbe ist silberweiß und sein Schmelzpunkt liegt bei 1350°. Die Legierung läßt sich zwischen 900 und 1200° gut walzen. Ihre Festigkeit ist bei bedeutend geringerer Korrodierbarkeit um 25% größer, ihre Elastizitätsgrenze 50% höher als die von bestem gewalztem Stahl. Monel-Metall findet beim Automobilbau und besonders beim Schiffsbau zur Herstellung von Schiffsplatten, Schiffschrauben u. dgl. Verwendung und kann hier infolge seines verhältnismäßig niedrigen Preises auch zu großen Gußstücken gebraucht werden.

Seine billige Herstellung (sie soll noch billiger als die von reinem Kupfer sein) beruht auf der direkten Verarbeitung von Kupfer-Nickelerzen des Sudbury-Distriktes zu Kupfer-Nickel-Legierungen, wobei die kostspielige Trennung von Kupfer und Nickel (durch den Orfordprozeß) vermieden wird.[1]) Wegen dieser eigenartigen Gewinnung ist die Herstellung des Monel-Metalls auf das Vorhandensein geeigneter Lagerstätten angewiesen, deren Erze entweder Kupfer und Nickel in den verlangten Mengenverhältnissen enthalten oder wenigstens diese durch Gattierung erreichen lassen. Außerdem müssen die Erze frei von Kobalt sein, da dessen Trennung von Kupfer und Nickel die Gewinnung des Monel-Metalls sehr verteuern würde.

Nun enthalten einerseits viele Kupfer-Nickelerze auch Kobalt, während man sich andererseits bemüht, in der Industrie Absatzgebiete gerade für das Kobalt zu schaffen. Daher liegt es nahe, den Einfluß des Kobalts auf Kupfer-Nickel-Legierungen festzustellen.

Untersuchungen nach dieser Richtung hin bilden den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

[1]) Elektrochem. and met. Industrie 1906, 243; 1909, 114.

Zur Charakteristik einer Legierung gehört die Kenntnis ihrer thermischen eventuell magnetischen Eigenschaften, ihres Verhaltens gegenüber Zug, Druck, Biegung, Kalt- und Warmbearbeitung, gegenüber Angriff durch Säuren usw.

In vorliegendem Falle war mein Arbeitsprogramm das folgende.

Zunächst ging ich daran, die Erstarrungs- und eventuellen Umwandlungspunkte der Legierungen festzustellen. Da sich bei diesen Untersuchungen Unstimmigkeiten mit den schon untersuchten binären Kombinationen herausstellten, so machte sich auch eine teilweise Nachprüfung dieser Systeme nötig. Für diesen Teil der Arbeit benutzte ich die thermische Methode.

Nun treten bei Nickel und Kobalt und ihren Legierungen sowohl miteinander als auch in ihren binären Kombinationen mit Kupfer bekanntlich magnetische Umwandlungen auf. (Der Ausdruck „Umwandlung“ sei für diese Erscheinung beibehalten ohne Rücksichtnahme darauf, ob es sich hier um einen Modifikationswechsel handelt, wogegen die Angaben von Kohl[2]) und Hilpert, Glauert und Mathesius[3]) sprechen). Da diese Umwandlungen — die auch ein gewisses praktisches Interesse beanspruchen — von stärkeren thermischen Effekten nicht begleitet sind, so muß man zu ihrer Feststellung magnetometrische Messungen zu Hilfe nehmen. Auch für die vorliegende Arbeit sind in größerem Umfange magnetometrische Messungen ausgeführt worden, und zwar sowohl an ternären als auch wieder an binären Systemen.

Was nun die mechanischen Eigenschaften der Legierungen anbetrifft, so trat ich hier der Feststellung der Härte, Fließgrenze und Dehnbarkeit näher, wozu die bekannten Untersuchungsmethoden verwendet wurden.

[2]) Waldemar Kohl, Dissert, Berlin 1912.
[3]) „Stahl und Eisen“ 1912, 96.

Schließlich wurden auch einige Untersuchungen über die Säurebeständigkeit sowohl des ternären Systems als auch der binären Systeme Kupfer-Nickel und Kupfer-Kobalt angestellt, da als ein besonderer Vorzug des Monel-Metalls seine große Widerstandsfähigkeit gegen Säuren gerühmt wird.

Hiezu sei noch ganz allgemein bemerkt, daß durch die vorstehenden Untersuchungen zunächst nur ein Überblick mehr allgemeiner Art gewonnen werden sollte; die Untersuchungen erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sind vielmehr nur als Voruntersuchungen zu betrachten. Vielleicht geben sie Anregung zu weiteren systematischen Spezialuntersuchungen, womit der Zweck dieser Arbeit vollkommen erreicht wäre.

## Ausgangsmaterialien.

Für die im vorstehenden angegebenen Untersuchungen wurden als Ausgangsmaterialien verwendet:

Elektrolytkupfer mit:

| | |
|---|---|
| Pb 0·002% | Ag 0·002% |
| Fe 0·005 „ | Cu Rest, |

ferner Elektrolytnickel vom Blaufarbwerke Niederpfannenstiel:

| | |
|---|---|
| Cu 0·05 % | Fe 0·062% |
| Pb 0·008 „ | Ni 99·88 „ |

und zwei Sorten Kobalt. Hier konnte allerdings Handelsmaterial nicht herangezogen werden, weil dieses stets mit größeren oder geringeren Mengen Kohlenstoff verunreinigt ist. Um ein kohlenstoffreies Kobalt zu erhalten, wurde Kobaltoxydul im Wasserstoffstrome reduziert. Ich erhielt hiebei, je nach dem angewendeten Ausgangsmaterial, ein nickelarmes Kobalt (bezeichnet Kobalt I) mit

Ni 0·01%
Fe Spuren
Co 99·99%

und ein nickelreicheres Kobalt (Kobalt II) mit

Ni 0·51%
Fe Spuren
Co 99·49%

Das nickelarme Kobalt I fand nur zur Herstellung der Kobalt-Kupfer-Legierungen Verwendung, während das Kobalt II bei allen übrigen benutzt werden konnte. Bei letzteren wurde dann der Nickelgehalt in Anrechnung gebracht.

## Thermische und magnetometrische Untersuchungen.

Für die thermischen Untersuchungen benutzte ich den Friedrichschen Kohlerohrofen Type Ia[4]). Die Legierungen wurden in Tammannschen Porzellanrohren in einem Gesamtgewichte von je 20 *g* eingeschmolzen, wobei ich bei den kobalthaltigen Legierungen auf die Anwendung einer besonderen indifferenten oder reduzierenden Schutzschicht, bzw. Atmosphäre verzichtete. Einerseits stellte sich heraus, daß bei den Arbeiten unter einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre durch das Metallbad infolge der Gasaufnahme kein blasenfreier Guß zu erhalten war, andererseits entfiel eine Schutzschicht, da ein etwaiger Sauerstoffgehalt der Schmelze praktisch vollständig vom Kobalt aufgenommen und das dadurch entstehende Kobaltoxydul vom Tiegelmaterial verschlackt wird. Diese Kobaltverluste kommen für die thermische Analyse nicht in Betracht, sie sind außerordentlich gering, wie sich aus einem Zurückwiegen der Reguli ergab. Aus diesem Grunde konnte auch von einer Kontrolle der Zusammensetzung der Kupfer-, Nickel-, Kobalt-Schmelzen durch nachfolgende Analyse abgesehen werden.

Anders verhalten sich die Legierungen, die kein Kobalt enthalten. Bei ihnen mußte, um jeder Oxydation vorzubeugen, das Einschmelzen unter einer Schicht von geschmolzenem Boraxglas vorgenommen werden.

Nach dem Einschmelzen wurden die Legierungen, um Seigerungen zu vermeiden und eine gute Mischung zu erzielen, eine Zeit lang gründlich umgerührt, darauf die Abkühlungskurven mit dem Le Chatelierschen Thermoelement und Millivoltmeter bei subjektiver Ablesung aufgenommen. Die Abkühlungskurven wurden zunächst bis zu 200° herab verfolgt, später aber nur bis 900°, da sich darunter bei den ersten Schmelzen keine thermischen Effekte mehr wahrnehmen ließen. Unterkühlungen wurden nur selten und dann in unbedeutender Ausdehnung beobachtet. Schließlich wurden die Schmelzrohre aus dem Ofen genommen und in ein Bett von Kieselguhr eingesetzt, in dem sie bis zum vollständigen Erkalten verblieben. Das Thermoelement war mit Hilfe der Schmelzpunkte von Blei, Antimon, Kupfer und Nickel geeicht worden, wobei man als Fixpunkte 327°, bzw. 630°, bzw. 1084°, bzw. 1451° annahm.

Bei den magnetometrischen Messungen galt es, die Temperaturen festzustellen, bei denen die Magnetisierbarkeit verschwindet bzw. wieder auftritt. Ich benutzte hiezu eine ganz ähnliche Apparatur, wie sie Lewkonja[5]) bei seiner Untersuchung der Kupfer-Kobalt-Legierungen verwendete. Lewkonja erhitzte die Reguli bei niedrigen Temperaturen mit dem Bunsenbrenner und bei höheren mit dem Gebläse. Diese Art der Erhitzung hat aber den Nachteil, daß sie sehr ungleichmäßig erfolgt und ihre Regulierung recht mangelhaft ist. Zur Vermeidung dieser Übelstände verwendete ich deshalb den Friedrichschen Platinreagensrohrofen, der eine sehr gleichmäßige und gute Regulierung der Temperatur gestattet. Als ein weiterer Vorzug des elektrischen Ofens gegenüber der Erhitzung mit Gas ist es zu bezeichnen, daß es sich mit ihm sehr angenehm und reinlich arbeitet. Für die magnetometrischen Messungen selbst, die sonst nach

[4]) Met. und Erz, 1913, Heft 17.

[5]) Lewkonja, Ztschr. f. anorg. Chemie 59, 293 (1908).

demselben Prinzip wie bei Lewkonja geschahen, verwendete ich ein Magnetometer, welches ich im hiesigen Institut eigens für diesen Zweck herstellen ließ. Das Magnetometer, dessen Einrichtung aus der beigefügten Abb. 1 ersichtlich ist, wird aus einem Glockenmagnet und zwei Induktionsspulen gebildet, die auf einem horizontalen Stabe verschiebbar angeordnet sind, und zwar so, daß die Verlängerung ihrer Achsen den Magnet trifft. Der Abstand der Mitte der Spulen von der Achse des Magnets kann zwischen 8 und 25 *cm* verändert werden. Auf jeder dieser Spulen, welche einen Durchmesser von 75 *mm* besitzt, liegen 630 Windungen, durch die der Induktionsstrom geschickt wird. In die eine Spule wurde der Platinreagensrohrofen eingebaut. Damit

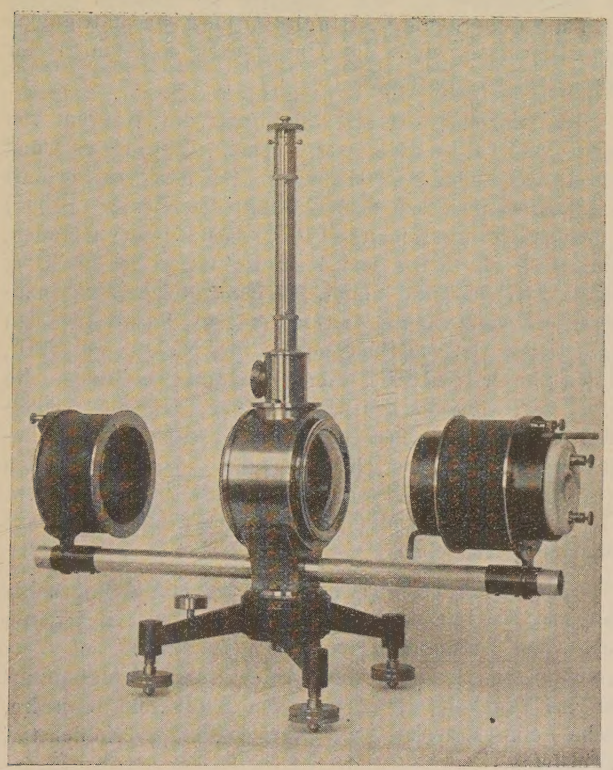


Abb. 1.

nun der durch diesen geschickte Heizstrom mit einer maximalen Stärke von 4 *A* ohne Einwirkung auf das Magnetometer bleibt, mußte der Heizdraht des Ofens bifilär gewickelt werden. Schließlich wurde noch zwischen Ofen und Spule ein Wasserkühlkörper aus einer Kupferrohrschlange mit eng aneinander liegenden Windungen eingelegt, um letztere vor der Wärme des Ofens zu schützen.

Für die Untersuchungen müssen die Spulen so eingestellt werden, daß kein Ausschlag entsteht, wenn

1. sowohl Spulen als auch Ofen stromlos sind,
2. die Spulen allein unter Strom stehen, und
3. durch Spulen und Ofen Strom fließt.

Als für meine Versuche am geeignetsten stellte sich ein Spulenabstand von 30 *cm* bei einer Stromstärke von 0·4 *A* heraus, was 250 Ampèrewindungen entspricht. Die zu untersuchende Legierung wurde in den Ofen eingeführt und ihr Verhalten beim Erwärmen und Abkühlen, also die Änderung ihrer Permeabilität mit der Temperatur nach dem Ausschlage des Magnetometers beurteilt.

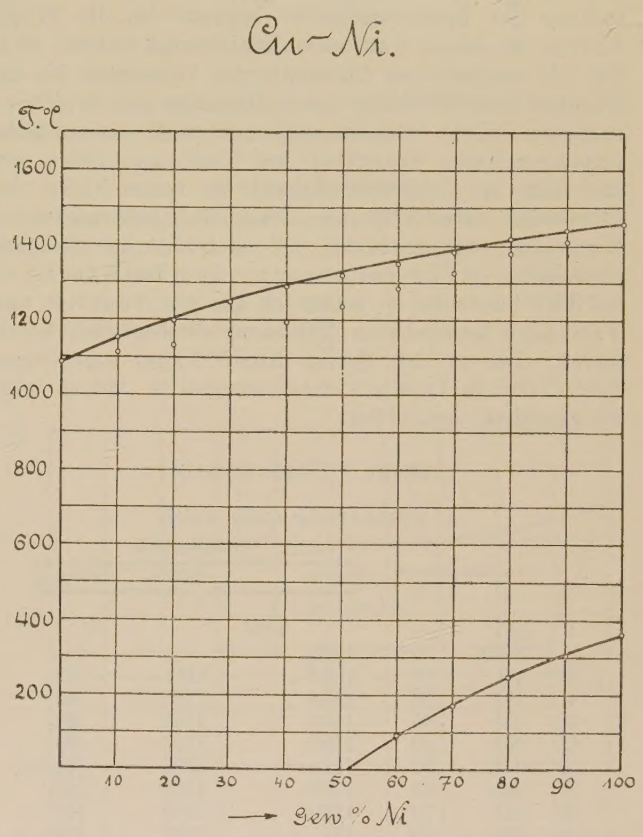



Abb. 2.

Beobachtet wurden beim Erwärmen die Temperaturen, bei denen die Permeabilität zu schwinden beginnt bzw. ganz aufhört, beim Abkühlen diejenigen Wärmegrade, bei denen die Magnetisierbarkeit einsetzt, bzw. ihr Maximum erreicht. Zum Schutze gegen eine etwaige Oxydation wurden die Reguli in Asbestpapier eingewickelt.

Soweit die thermischen und magnetometrischen Messungen durch mikroskopische Untersuchungen kontrolliert wurden, geschah die Herstellung der Schliffe in bekannter Weise. Als Ätzmittel benutzte ich eine Lösung von Jod in Jodkali, die ich, je nach dem Kupfergehalt der Reguli, in verschiedener Konzentration anwendete.

## Binäre Systeme.

### Kupfer-Nickel.

Systematische Untersuchungen über das System Kupfer-Nickel liegen vor von Guertler und Tammann[6]) Kurnakow und Zemczuzny[7]) sowie von Tafel[8]). Da die Ergebnisse aller dieser Forscher im wesentlichen untereinander übereinstimmen, habe ich von einer Nachprüfung des Systems Cu-Ni abgesehen. Für die Aufstellung der Erstarrungskurve benutzte ich die Werte Tafels, da dessen Untersuchungen neueren Datums sind. Für die magnetischen Umwandlungen verwendete ich die Angaben von Guertler und Tammann, da Tafel magnetometrische Untersuchungen in seine Arbeit nicht einbezogen hatte. Guertler und Tammann geben nun allerdings als Umwandlungspunkt für reines Nickel die Temperatur von 320° an. Da meine Untersuchungen sowohl mit reinem Nickel als auch mit den ternären Schmelzen — in Übereinstimmung mit Ruer und Kaneko — auf 360° hinweisen, so mußte ich den von Guertler und Tammann angegebenen Kurvenzug diesbezüglich korrigieren. Die zu dem System Kupfer-Nickel zugehörigen Zahlen sind in Tabelle I zusammengestellt, Abb. 2 zeigt sie graphisch verarbeitet.

**Tabelle I** (Kupfer-Nickel):

*a)* Erstarrung (nach Tafel).

| Nr. | Gewichtsprozent Cu | Gewichtsprozent Ni | Kristallisation Beginn | Kristallisation Ende | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | ° C | | |
| 1 | 100 | — | 1084 | | — |
| 2 | 99·5 | 0·5 | 1086 | — | — |
| 3 | 90 | 10 | 1149 | 1111 | 38 |
| 4 | 80 | 20 | 1194 | 1129 | 65 |
| 5 | 70 | 30 | 1239 | 1157 | 82 |
| 6 | 60 | 40 | 1285 | 1190 | 95 |
| 7 | 50 | 50 | 1314 | 1233 | 81 |
| 8 | 40 | 60 | 1349 | 1282 | 67 |
| 9 | 30 | 70 | 1380 | 1323 | 57 |
| 10 | 20 | 80 | 1411 | 1373 | 38 |
| 11 | 10 | 90 | 1438 | 1405 | 33 |
| 12 | — | 100 | 1451 | | — |

*b)* Magnetische Umwandlung (nach Guertler und Tammann).

| Gewichtsprozent Ni | Mittel aus dem Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen und ihrer Wiederkehr beim Abkühlen ° C |
|---|---|
| 89·1 | 295 |
| 78·6 | 205 |
| 68·2 | 115 |
| 57·9 | 30? |

Aus den thermischen Untersuchungen geht hervor, daß das System aus einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen besteht. Die Liquiduskurve zieht sich fast in einer Geraden vom Schmelzpunkte des Kupfers zu dem des Nickels, Solidus- und Liquiduskurve sind nicht weit voneinander entfernt. Die unmagnetischen Kristalle erstrecken sich bei 0° von 0 bis 52% Nickel. Daran schließt sich das magnetische Feld, das bei reinem Nickel bis 360° reicht.

### Nickel-Kobalt.

Das System Nickel-Kobalt wurde von Guertler und Tammann[9]) und später von Ruer und Kaneko[10]) untersucht. Die Kurven aus beiden Untersuchungen stimmen im allgemeinen miteinander überein. Kobalt und Nickel bilden danach eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. Eine indirekte Bestätigung hierfür bringt auch die Studie O. Blochs[11]) über die Stättigungsmagnetisierungen und die Curieschen Konstanten der Nickel-Kobalt-Legierungen.

Im einzelnen zeigen allerdings die Kurven von Ruer und Kaneko von denen Guertlers und Tammanns kleine Abweichungen. Bei letzteren verläuft die Liquiduskurve vom Schmelzpunkt des Nickels (1451°) zu demjenigen des Kobalts (1490°) fast in einer Geraden, während sie bei Ruer und Kaneko von 0 bis zu 30% Kobalt fast horizontal bleibt, um dann gleichmäßig anzusteigen. Sodann finden Guertler und Tammann den magnetischen Umwandlungspunkt für Nickel bei 320°, für Kobalt bei 1159°. Auch verläuft bei ihnen die Kurve der magnetischen Umwandlung für die Nickel-Kobalt-Legierungen fast geradlinig zwischen den Umwandlungspunkten der Komponenten. Dagegen finden Ruer Kaneko die Umwandlungspunkte bei 362° bzw. 1112°; ihre Umwandlungskurve zeigt eine konvexe Krümmung nach oben.

Später spricht sich Guertler in seiner Metallographie dahin aus, daß die von anderer Seite gefundenen höheren Werte des Umwandlungspunktes von Nickel auf Verunreinigungen zurückzuführen seien. Dem widerspricht aber das Ergebnis der Arbeit von Ruer und Kaneko, welche ein Material mit nur 0·035% Kohlenstoff verwendeten.

Die Verschiedenheit dieser Angaben veranlaßte mich, eine Nachprüfung des Systems vorzunehmen. Zu ihrer Ausführung benutzte ich Elektrolytnickel und Kobalt II, deren Analysen oben angegeben sind.

Das Ergebnis dieser Untersuchung bestätigte nun die von Ruer und Kaneko gefundenen Werte vollständig. Ich glaube meine Befunde um so eher als richtig ansprechen zu dürfen, als diese sowohl bei der Erstarrungs- als auch Umwandlungskurve so gut zu einander stimmen, daß eine Idealisierung der beiden Kurven nicht nötig ist.

---

[6]) Guertler und Tammann, Ztsch. f anorg. Chem. 52, 25 (1907).

[7]) Kurnakow und Zemczuzny, Ztsch. f. anorg. Chem. 54, 151 (1907).

[8]) Tafel, Metallurgie Bd. 5, 348 (1908).

[9]) Guertler und Tamann, Ztsch. f. anorg. Chem. 42, 353 (1904).

[10]) Ruer und Kaneko, Metallurgie Bd. IX, 419 (1912).

[11]) O. Bloch, Diss. Zürich, 1912 und demnächst Arch. des Sc. phys. et. nat.

**Tabelle II** (Ni—Co).

| Nr. | Gewichtsprozent Ni | Gewichtsprozent Co | Erstarrungstemperaturen °C | Verlust der Magnetisierbarkeit ° C Beginn | Ende | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 100 | — | 1451 | 357 | 360 | 3 |
| 2 | 90 | 10 | 1453 | 477 | 481 | 4 |
| 3 | 80 | 20 | 1455 | 583 | 594 | 11 |
| 4 | 70 | 30 | 1459 | 681 | 694 | 13 |
| 5 | 60 | 40 | 1462 | 764 | 771 | 13 |
| 6 | 50 | 50 | 1466 | 836 | 848 | 12 |
| 7 | 40 | 60 | 1472 | 901 | 913 | 12 |
| 8 | 30 | 70 | 1477 | 962 | 975 | 13 |
| 9 | 20 | 80 | 1483 | 1918 | 1028 | 10 |
| 10 | 10 | 90 | 1487 | 1061 | 1068 | 7 |
| 11 | — | 100 | 1491 | 1102 | 1112 | 10 |

Die von mir gefundenen Werte sind in Tabelle II eingetragen. Abb. 3. zeigt sie in graphischer Darstellung. Hiebei wurden in Analogie mit der Arbeitsweise von Ruer und Kaneko die Punkte des Verlustes der Magnetisierbarkeit aufgenommen. Die Punkte ihrer Wiederkehr, die ebenfalls von mir festgestellt wurden,

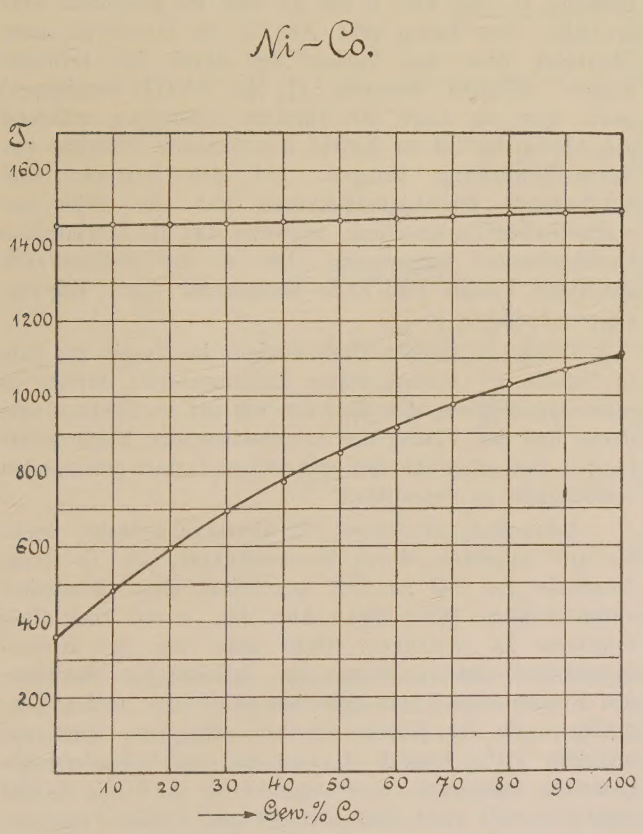



Abb. 3.

fielen übrigens fast immer mit ersteren zusammen, so daß die Kurve sich gut an die entsprechende Fläche des ternären Körpers anschließt, zu deren Entwurf die Punkte des Wiedererscheinens des Ferromagnetismus aus unten erörterten Gründen benützt wurden.

Von der Anfertigung von Schliffbildern konnte ich absehen, weil sie nichts Neues zeigen.

Kobalt-Kupfer.

Über Kobalt-Kupfer-Legierungen haben Sahmen[12]) und Konstantinow[13]) Untersuchungen angestellt.

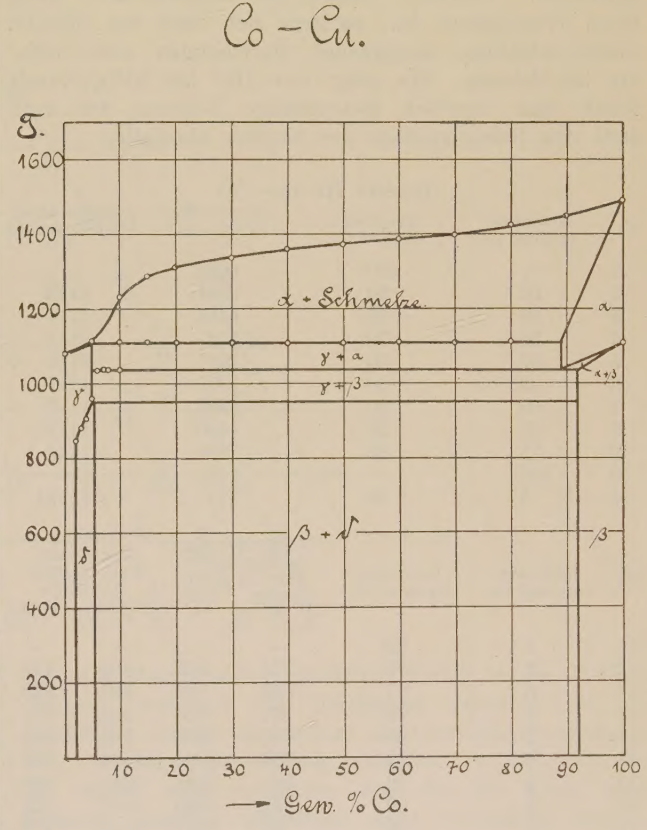



Abb. 4.

[12]) Sahmen Ztsch. f. anorg. Chem. 57, 1 (1908).
[13]) Konstantinow, Ref. Chem. Zentralbl. 1908, I, 3; Journ. russ phys. chem. Ges. 39, 771.

Letzterer fand im flüssigen Zustande unvollständige Mischbarkeit (Schichtenbildung) und behauptet, daß diese wohl schon bei vollständig reinen Materialien besteht, aber deutlicher durch einen geringen Kohlenstoffgehalt in Erscheinung tritt. Sahmen, dessen Untersuchungen als die sorgfältigeren und vollständigeren anzusprechen sind, stellt für die Liquiduskurve nur einen Wendepunkt fest. Bei seiner Kritik der letzten Arbeit spricht Guertler[14]) die Vermutung aus, daß dieser Wendepunkt noch von einem Kohlenstoffgehalt herrührt.

Diese Verschiedenheit zwischen den thermischen Befunden von Konstantinow und Sahmen sowie auch meine Ergebnisse bei der Aufstellung des ternären Systems ließen mir eine Nachprüfung des Systems Kobalt-Kupfer unbedingt nötig erscheinen. Ich versprach mir davon um so mehr Erfolg, als mir fast nickel- und vollständig kohlenstoffreies Kobalt zur Verfügung stand. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Tabelle III zusammengestellt. Nach ihnen ist das Schaubild (Abb. 4) entworfen. Hiernach behält die Liquiduskurve zwar ihren Wendepunkt bei, entfernt sich aber von der die Schichtenbildung anzeigenden Horizontalen noch mehr als bei Sahmen. Sie zeigt von 100 bis 20 % Kobalt herab eine ziemlich gleichmäßige Neigung, um dann steil zum Schmelzpunkte des Kupfers abzufallen.

**Tabelle III** (Co—Cu).

| Nr. | Gewichtsprozent Co | Gewichtsprozent Cu | Beginn der Erstarrung °C | Halte- bzw. Knickpunkte °C |
|---|---|---|---|---|
| 1 | — | 100 | 1084 | — |
| 2 | 10 | 90 | 1234 | 1112 |
| 3 | 20 | 80 | 1313 | 1110 |
| 4 | 30 | 70 | 1337 | 1111 |
| 5 | 40 | 60 | 1361 | 1110 |
| 6 | 50 | 50 | 1373 | 1111 |
| 7 | 60 | 40 | 1388 | 1110 |
| 8 | 70 | 30 | 1400 | 1111 |
| 9 | 15 | 85 | 1289 | 1113 |
| 10 | 100 | — | 1491 | — |
| 15 | 5 | 95 | 1117 | 1112? |

| Nr. | Gewichtsprozent Co | Gewichtsprozent Cu | Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen Beginn °C | Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen Ende °C | Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Abkühlen Beginn °C | Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Abkühlen Ende °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 11 | 1 | 99 | — | — | — | — |
| 12 | 2 | 98 | 775 | 915 | 850 | 746 |
| 13 | 3 | 97 | 696 | 938 | 883 | 686 |
| 14 | 4 | 96 | 787 | 908 | 908 | 776 |
| 15 | 5 | 95 | 798 | 963 | 960 | 778 |
| 16 | 6 | 94 | 786 | 1035 | 1038 | 786 |
| 17 | 7 | 93 | 787 | 1036 | 1040 | 898 |
| 18 | 8 | 92 | 786 | 1040 | 1040 | 775 |
| 19 | 10 | 90 | 787 | 1042 | 1040 | 772 |

Was die auf magnetometrischem Wege von Sahmen ermittelten verschiedenen Kristallarten des Systems betrifft, so fällt hier die plötzliche Änderung der Konzentration des gesättigten Mischkristalls $\gamma$ auf. Dies war für mich um so mehr der Fall, als der damit verbundene diskontinuierliche Verlauf der magnetischen Umwandlung im ternären Systeme von mir nicht mehr beobachtet werden konnte. Daher habe ich auch die magnetischen Umwandlungen des Systems Co-Cu einer Nachprüfung unterzogen, wobei ich allerdings zu denselben Resultaten wie Sahmen gelangte.

Schließlich sei der Vollständigkeit halber noch bemerkt, daß nach Guertler[15]) auch die von Reichardt ausgeführten Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit bzw. der Sättigungsgrenzen der festen Lösungen auf die gleichen Werte führen, die durch die magnetometrischen Messungen festgelegt wurden.

## Das ternäre System.

(Kupfer-Nickel-Kobalt.)

Die Resultate der thermischen und magnetometrischen Untersuchungen sind — nach den laufenden Nummern der Schmelzen geordnet — in Tabelle IV zusammengestellt; in den Abb. 5 bis 24 sind sie graphisch verarbeitet. Von diesen gibt Abb. 5 im Grundriß einen Überblick über den Verlauf der durch den ternären Körper gelegten Schnitte (I bis XVIII bezeichnet) sowie über die Lage der einzelnen Schmelzen, während die Abb. 6 bis 23 im Aufriß die einzelnen Schnitte zur Veranschaulichung bringen. Bei den letzteren sind durchgängig die Liquiduskurven und die Major der magnetischen Umwandlung, teilweise nur die thermischen Umwandlungen ausgezogen. Die zu der Soliduskurve gehörigen Punkte sind nicht miteinander durch Kurvenzüge verbunden.

Diese graphischen Darstellungen im Verein mit dem in Tabelle IV niedergelegten Zahlenmaterial dürften es schon ermöglichen, sich über den Verlauf der Erstarrungsfläche und der Fläche der verschwindenden Magnetisierbarkeit mit einer für den praktischen Bedarf genügenden Genauigkeit zu orientieren.

Betrachten wir zuerst die Erstarrungsfläche, deren Verlauf außerdem durch Niveau-Kurven, die in einem Abstande von 50 zu 50° gezeichnet sind, deutlicher veranschaulicht wird (siehe Abb. 24), so ist über diese folgendes zu erwähnen. Geht man von der Nickel-Kobalt-Seite aus, so erkennt man, daß sich die Oberfläche des Erstarrungskörpers zunächst allmählich und gleichmäßig nach der Kupferseite hin neigt, um dann von ungefähr 70 % Kupfer ab steil zu dem Schmelzpunkte desselben abzufallen. Von ungefähr 50 bis 90 % Kupfer erstreckt sich nach dem Randsysteme Kupfer-Nickel zu eine flache Mulde. Aus Abb. 24 in Verbindung mit den Einzelschnitten I bis XVIII (Abb. 6 bis 23), ersieht man, daß im Innern des Erstarrungskörpers auf den Kurven Maxima, die auf das Vorhandensein von ternären Verbindungen hinweisen, nicht vorhanden sind. Entsprechend den binären Systemen bestehen auch die ternären Legierungen aus Mischkristallen. Was den Verlauf der Solidusfläche anbetrifft, so weicht diese im Unterschiede zu den Soliduskurven der binären Systeme

[14]) Guertler, Metallurgie I, 84.
[15]) Guertler, Ztsch. f. anorg. Chem. 51, 405 (1906).

von der Liquidusfläche im allgemeinen viel stärker ab: die Kristallisationsintervalle der ternären Schmelzen sind wesentlich größer als die der binären Systeme. Bei ersteren können sie bis 200° betragen. Am größten sind die Abstände zwischen Liquidus- und Solidusfläche in der Mitte des Erstarrungskörpers nach der Kupfer-Nickel-Seite zu, während sie nach seinen Ecken, den reinen Komponenten zu, nach und nach kleiner werden.

Die bei dem System Kobalt-Kupfer bei 1110° liegende mit thermischen Mitteln nachweisbare Umwandlungslinie dringt bei dieser Temperatur nicht weit in den Erstarrungskörper hinein. Schon bei 10% Ni (Abb. 6) ist sie auf 1140° gestiegen, um dann bis zu ihrem Verschwinden (bei 50 bis 60% Nickel) in dieser Höhe horizontal weiter zu verlaufen. Für diese Umwandlungsfläche die Kristallisationsintervalle sicher festzustellen, erwies sich als undurchführbar. Die Halte- bzw. Knickpunkte sind nicht besonders stark ausgeprägt und verraten sich nur durch eine ganz geringe Abnahme der Abkühlungsgeschwindigkeit. Aus diesem Grunde ist auch eine scharfe Begrenzung der Umwandlungsfläche mit Hilfe der thermischen Methode unmöglich gewesen. Vielleicht führt einmal hierzu die Untersuchung von einer weitaus größeren Reihe von Schmelzen, sofern diese mit einer wesentlich empfindlicheren Apparatur durchgeführt werden.

Die magnetometrischen Messungen, die auch bei dem ternären Systeme vorgenommen werden mußten, um

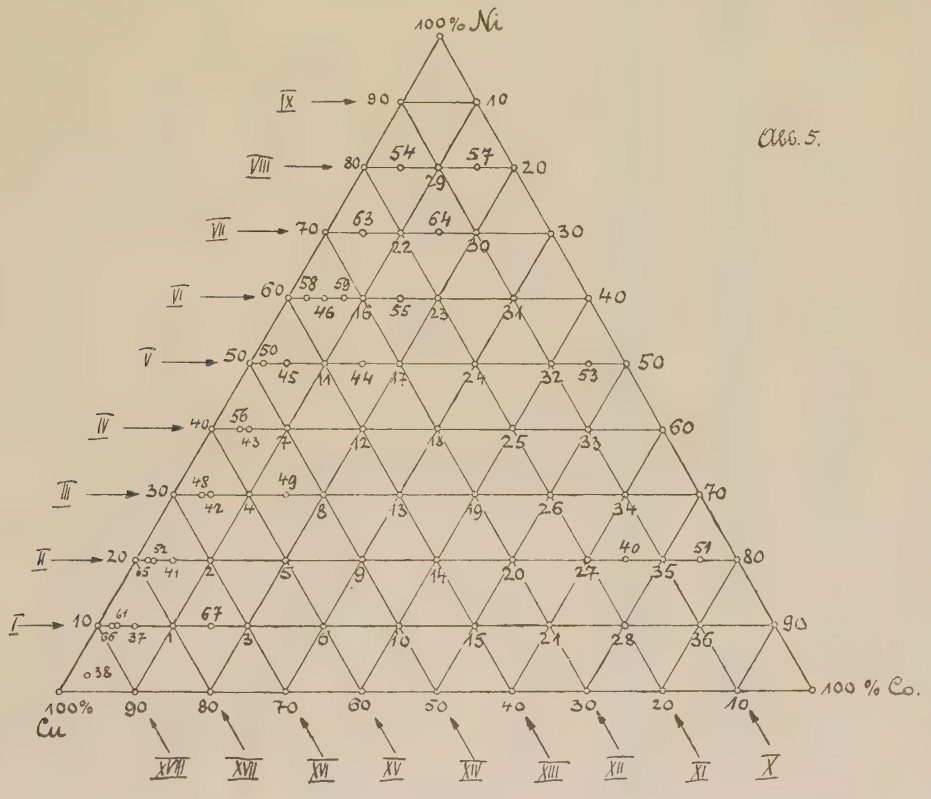



Abb. 5.

über die magnetischen Eigenschaften dieser Legierungen Aufschlüsse zu erhalten, wurden hier ebenfalls nur qualitativ ausgeführt und erstrecken sich auf die Ermittlung von Beginn und Ende sowohl des Verschwindens als auch des Wiederauftretens der Magnetisierbarkeit. Über den Umfang dieser Untersuchungen gibt ebenfalls die Tabelle IV Aufschluß, in welche die gefundenen Werte eingetragen sind.

Zur graphischen Darstellung gelangte jedoch nur die Majorfläche, u. zw. speziell die bei der Abkühlung ermittelte. Ich benutzte hiezu die Werte derjenigen Temperaturen, bei denen das Wiedererscheinen des Ferromagnetismus beim Abkühlen eintritt. Die Major von der Erhitzung wurde nicht verwendet, da das Aufhören der Magnetisierbarkeit manchmal so plötzlich erfolgte, daß das Magnetometer pendelte, bevor es die Nullage einnahm, während das Erscheinen derselben bei der Abkühlung immer sehr scharf und deutlich zu erkennen war. Größere Unterschiede zwischen den Befunden für die Major beim Abkühlen und für die Major beim Erhitzen konnten allerdings nicht beobachtet werden. Die Minorkurven wurden weder von der Erhitzung noch von der Abkühlung zur Darstellung gebracht, weil ich auch bei den binären Systemen auf ihre Wiedergabe verzichtet habe. Sollte sie dargestellt werden, so wäre es zweckmäßig, hiefür die bei der Erhitzung erhaltenen Zahlen heranzuziehen, da nach meinen Beobachtungen in diesem Falle die betreffenden Werte eine viel größere Regelmäßigkeit als bei der Abkühlung zeigen. Bei der Abkühlung erreicht die Permeabilität vielfach erst bei

**Tabelle IV** (Cu—Ni—Co).

| Nr. | Gewichtsprozente | | | Erstarrung °C | | | Halte- bzw. Knickpunkte °C | | | Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen °C | | Wiederkehr d. Magnetisierbarkeit beim Erkalten | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cu | Ni | Co | Beginn | Ende | Diff. | Beginn | Ende | Diff. | Beginn | Ende | Beginn | Ende |
| 1 | 80 | 10 | 10 | 1230 | 1180 | 50 | 1160 | 1120 | 40 | 823 | 903 | 907 | 800 |
| 2 | 70 | 20 | 10 | 1255 | 1180 | 75 | — | — | — | 708 | 791 | 790 | 682 |
| 3 | 70 | 10 | 20 | 1301 | 1280 | 21 | 1145 | 1125 | 20 | — | 940 | 939 | — |
| 4 | 60 | 30 | 10 | 1270 | 1185 | 85 | — | — | — | 436 | 586 | 601 | 476 |
| 5 | 60 | 20 | 20 | 1265 | 1195 | 70 | 1140 | 1095 | 45 | ? | 855 | 855 | ? |
| 6 | 60 | 10 | 30 | 1310 | 1235 | 75 | 1140 | 1045 | 95 | 932 | 958 | 964 | 876 |
| 7 | 50 | 40 | 10 | 1293 | 1140 | 153 | 1140 | 1116 | 24 | 272 | 432 | 431 | 257 |
| 8 | 50 | 30 | 20 | 1295 | 1184 | 111 | 1150 | 1080 | 70 | 664 | 772 | 769 | 631 |
| 9 | 50 | 20 | 30 | 1303 | 1238 | 65 | 1143 | 1099 | 44 | 838 | 888 | 888 | 830 |
| 10 | 50 | 10 | 40 | 1328 | 1245 | 83 | 1140 | 1063 | 77 | 938 | 988 | 969 | 848 |
| 11 | 40 | 50 | 10 | 1315 | 1181 | 34 | — | — | — | 220 | 370 | 373 | 217 |
| 12 | 40 | 40 | 20 | 1322 | 1166 | 156 | — | — | — | 509 | 634 | 644 | 554 |
| 13 | 40 | 30 | 30 | 1327 | 1210 | 117 | 1147 | 1136 | 11 | 716 | 824 | 823 | 706 |
| 14 | 40 | 20 | 40 | 1340 | 1282 | 58 | 1141 | 1118 | 23 | 876 | 908 | 906 | 856 |
| 15 | 40 | 10 | 50 | 1357 | 1290 | 67 | 1140 | 1099 | 41 | — | 990 | 985 | — |
| 16 | 30 | 60 | 10 | 1348 | 1244 | 104 | 1140 | — | — | 236 | 393 | 399 | 232 |
| 17 | 30 | 50 | 20 | 1343 | 1275 | 68 | 1140 | — | — | 492 | 554 | 559 | 445 |
| 18 | 30 | 40 | 30 | 1345 | 1267 | 78 | — | — | — | 690 | 740 | 705 | 665 |
| 19 | 30 | 30 | 40 | 1361 | 1242 | 119 | — | — | — | 781 | 831 | 836 | 766 |
| 20 | 30 | 20 | 50 | 1367 | 1303 | 64 | 1142 | — | — | 871 | 946 | 906 | 831 |
| 21 | 30 | 10 | 60 | 1382 | 1305 | 77 | 1141 | 1102 | 39 | 958 | 990 | 990 | 953 |
| 22 | 20 | 70 | 10 | 1385 | 1220 | 165 | — | — | — | 284 | 400 | 398 | 264 |
| 23 | 20 | 60 | 20 | 1390 | 1295 | 95 | — | — | — | 428 | 523 | 523 | 428 |
| 24 | 20 | 50 | 30 | 1368 | 1301 | 67 | — | — | — | — | 660 | 655 | — |
| 25 | 20 | 40 | 40 | 1403 | 1354 | 49 | 1140 | 1120 | 20 | 736 | 751 | 751 | 706 |
| 26 | 20 | 30 | 50 | 1403 | 1285 | 118 | 1140 | — | — | 822 | 833 | 833 | 802 |
| 27 | 20 | 20 | 60 | 1408 | 1345 | 63 | 1140 | — | — | 890 | 930 | 923 | 873 |
| 28 | 20 | 10 | 70 | 1425 | 1370 | 50 | 1141 | — | — | — | 1005 | 1000 | — |
| 29 | 10 | 80 | 10 | 1398 | 1340 | 58 | — | — | — | 380 | 440 | 438 | 360 |
| 30 | 10 | 70 | 20 | 1435 | 1271 | 164 | — | — | — | 515 | 565 | 557 | 485 |
| 31 | 10 | 60 | 30 | 1442 | 1275 | 167 | — | — | — | 629 | 694 | 624 | 559 |
| 32 | 10 | 50 | 40 | 1428 | 1356 | 72 | 1155 | 1122 | 33 | 730 | 765 | 725 | 670 |
| 33 | 10 | 40 | 50 | 1428 | 1366 | 62 | 1150 | — | — | 785 | 830 | 805 | 750 |
| 34 | 10 | 30 | 60 | 1448 | 1360 | 88 | — | — | — | 878 | 907 | 882 | 852 |
| 35 | 10 | 20 | 70 | 1455 | 1372 | 73 | — | — | — | 920 | 982 | 965 | 890 |
| 36 | 10 | 10 | 80 | 1468 | 1417 | 51 | ? | — | — | 1015 | 1040 | 1035 | 995 |
| 37 | 85 | 10 | 5 | 1175 | — | — | 1144 | 1098 | 46 | 785 | 884 | 836 | 645 |
| 38 | 95 | 2·5 | 2·5 | 1119 | 1070 | 49 | — | — | — | — | — | — | — |
| 40 | 15 | 20 | 65 | nicht bestimmt | | | nicht bestimmt | | | 911 | 931 | 929 | 856 |
| 41 | 75 | 20 | 5 | " | " | | " | " | | 115 | 676 | 672 | — |
| 42 | 65 | 30 | 5 | 1252 | 1147 | 105 | — | — | — | 35 | 208 | 245 | ? |
| 43 | 55 | 40 | 5 | 1279 | 1161 | 126 | — | — | — | ? | 133 | 109 | ? |
| 44 | 35 | 50 | 15 | 1348 | 1154 | 194 | — | — | — | 376 | 482 | 475 | 360 |
| 45 | 45 | 50 | 5 | 1320 | 1206 | 114 | 1120? | 1115 | 5 | 90 | 238 | 232 | ? |
| 46 | 35 | 60 | 5 | 1360 | 1252 | 108 | — | — | — | — | — | — | — |
| 48 | 66 | 30 | 4 | nicht bestimmt | | | nicht bestimmt | | | 108 | 118 | 133 | 1108 |
| 49 | 55 | 30 | 15 | " | " | | " | " | | 675 | 734 | 736 | 644 |
| 50 | 48 | 50 | 2 | " | " | | " | " | | 27 | 118 | 121 | 36 |
| 51 | 5 | 20 | 75 | " | " | | " | " | | 974 | 1002 | 980 | 914 |
| 52 | 77 | 20 | 3 | " | " | | " | " | | — | 339 | 354 | 319 |
| 53 | 5 | 50 | 45 | " | " | | " | " | | 797 | 822 | 824 | 797 |
| 54 | 15 | 80 | 5 | " | " | | " | " | | 250 | 340 | 340 | 245 |
| 55 | 25 | 60 | 15 | " | " | | " | " | | 406 | 465 | 459 | 401 |
| 56 | 56 | 40 | 4 | " | " | | " | " | | 20 | 65 | 66 | 18 |
| 57 | 5 | 80 | 15 | " | " | | " | " | | 94 | 538 | 539 | 484 |
| 58 | 37 | 60 | 3 | " | " | | " | " | | 100 | 207 | 210 | 90 |
| 59 | 32 | 60 | 8 | 1361 | 1169 | 192 | " | " | | 227 | 327 | 328 | 202 |
| 60 | 5 | 80 | 15 | nicht bestimmt | | | nicht bestimmt | | | 486 | 544 | 540 | 481 |
| 61 | 87·5 | 10 | 2·5 | " | " | | " | " | | 520 | 698 | 702 | 516 |
| 62 | 45 | 50 | 5 | " | " | | " | " | | 30 | 222 | 232 | 40 |
| 63 | 25 | 70 | 5 | " | " | | " | " | | 178 | 285 | 308 | 153 |
| 64 | 15 | 70 | 15 | " | " | | " | " | | 428 | 488 | 458 | 373 |
| 65 | 78 | 20 | 2 | 1205 | — | — | — | — | — | nicht bestimmbar | | | |
| 66 | 88 | 10 | 2 | nicht bestimmt | | | nicht bestimmt | | | ? | ? | 456 | ? |
| 67 | 75 | 10 | 15 | 1262 | — | — | 1140 | 1114 | 26 | — | — | — | — |

viel tieferen Temperaturen ihr Maximum als nach der Untersuchungen bei der Erhitzung zu erwarten war. Bemerkenswert erscheint mir hier noch, daß ein Teil der Legierungen ziemlich starken permanenten Magnetismus annahm sowie daß — im Gegensatz zu den binären Systemen — die Permeabilität schon während der Erhitzung zunahm.

Zur besseren Veranschaulichung des Verlaufs der magnetischen Umwandlungsfläche wurde ein Gipsmodell angefertigt, von dem Abb. 25 ein Bild bringt. Über den Verlauf der Majorkurven sowohl in den einzelnen Schnitten als auch denjenigen der Fläche im ternären Körper ist im einzelnen hier noch folgendes zu bemerken. Die

Schnitt I.

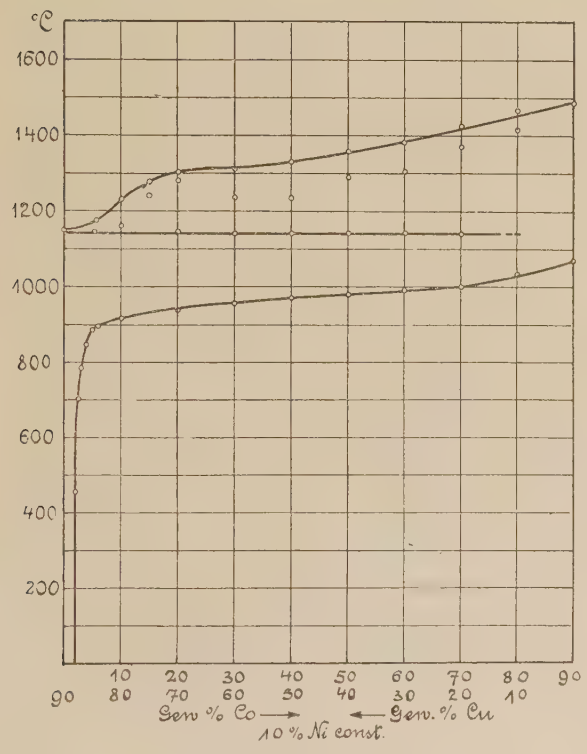



Abb. 6.

Abb. 6 bis 23 lassen erkennen, daß die Major auf der Kobalt-Kupfer-Seite analog dem System Kobalt-Kupfer von ihrem höchsten Punkte, dem Umwandlungspunkte des Kobalts (1112°), erst fast horizontal läuft, um dann plötzlich in der Nähe des Kupfers steil abzufallen. Nach der Nickelseite zu und in der Nähe des Systems Nickel-Kobalt senkt sich die Major entsprechend dem letzteren binären System ziemlich gleichmäßig. Die Erwartung, daß die beim binären Systeme Kobalt-Kupfer gefundenen zwei Felder von Agglomeraten der Mischkristalle $(\beta + \gamma)$ sowie $(\beta + \delta)$ sich auch weit bis in den ternären Körper magnetometrisch verfolgen lassen würden, bestätigte sich nicht.

Die aus den einzelnen Schnitten, die durch den ternären Körper gelegt wurden, sich ergebenden Resultate kommen natürlich auch in der körperlichen Darstellung der Majorfläche zum Ausdruck und verraten sich hier durch eine entsprechende Ausgestaltung derselben. Demgemäß zeigt die Oberfläche des Modells bis zur unmittelbaren Nähe des Kupfers auf der Kobalt-Kupfer-Seite im allgemeinen einen ziemlich horizontalen Verlauf, während sie sich nach der Nickel-Seite zu ganz allmählich senkt, nach der Kupfer-Seite aber wieder sehr steil abfällt.

Schnitt II.

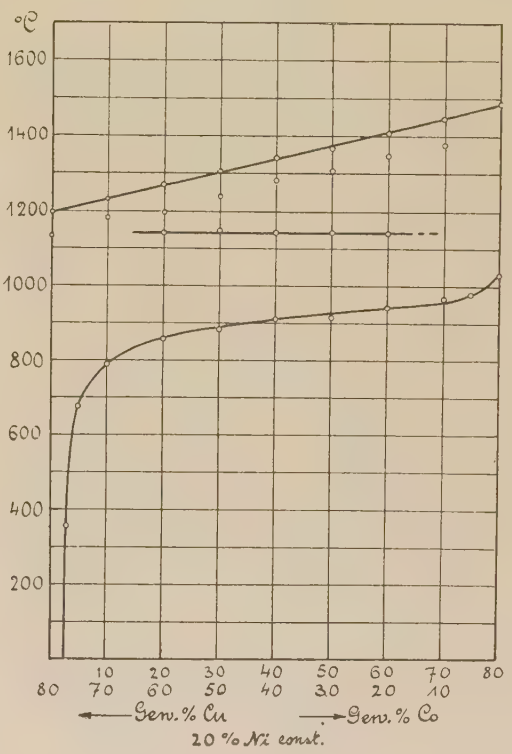



Abb. 7.

Je nach den verschieden stark ausgeprägten magnetischen Eigenschaften der einzelnen Legierungen kann man den ferromagnetischen Körper roh in vier Teile teilen. Zu der ersten Gruppe rechne ich diejenigen Legierungen, die äußerst schwach induzierbar sind. Verschwinden und Auftreten der Magnetisierbarkeit erfolgen hier sehr langsam und undeutlich, so daß diese Punkte schlecht zu fixieren sind. Sie liegen am Rande des ferromagnetischen Körpers nach der Kupfer-Nickel-Seite zu und umfassen das Gebiet von weniger als 50% Nickel und 5% Kobalt.

Zur zweiten Gruppe gehören die Legierungen, welche bedeutend stärker induzierbar sind und permanenten

Magnetismus zeigten, wenn man sie nach dem Erhitzen im magnetischen Felde erkalten ließ. Hierher gehören die Legierungen von 30 bis 80% Kupfer, 10 bis 30% Nickel und 10 bis 60% Kobalt (Nr. 1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 10, 13, 14, 15, 19, 20, 21, 49). Unter diesen wiederum treten noch besonders hervor die Legierungen mit mehr als 40% Kupfer, dies sind Nr. 1, 2, 3, 5, 6, 49, 8, 9, 10. Sie sind anfangs nur sehr schwach permeabel, der Ausschlag des Magnetometers beträgt nur wenige Zentimeter. Mit steigender Temperatur wächst die Induzierbarkeit, bis sie endlich verschwindet. Beim Abkühlen im magnetischen Felde nimmt die Permeabilität erst sehr schnell, dann langsamer zu und steigt zum Teil so hoch, daß sie unter denselben Induktionsbedingungen das Fünf- bis Zehnfache und darüber ihrer ursprüngliche Größe zeigt.

Schnitt III.

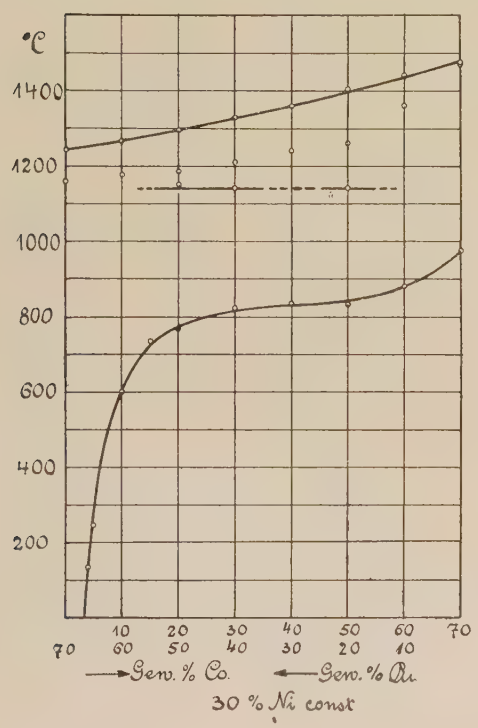



Abb. 8.

Die Gruppe 3 bildet die Übergangszone von Gruppe 2 zu Gruppe 4; sie zeigt bei ungefähr gleicher Permeabilität wie Gruppe 2 nur noch schwachen permanenten Magnetismus. Zu ihr rechne ich die Legierungen Nr. 4, 12, 18, 26, 27.

Charakteristisch für die Gruppe 4, die den noch übrigen Teil des ternären Körpers umfaßt, ist starke Induzierbarkeit bei im allgemeinen gänzlicher Unfähigkeit permanenten Magnetismus anzunehmen. Es läßt sich allerdings noch bei einzelnen Reguli schwache Polarität feststellen, doch möchte ich es dahingestellt sein lassen, ob man es hier mit permanentem oder nur remanentem Magnetismus zu tun hat.

Weitere Versuche zeigten, daß bei fast allen Legierungen der vorgeschriebenen Gruppen die Sättigungsgrenze unter den gegebenen Versuchsbedingungen noch nicht erreicht war.

Zu diesen magnetometrischen Untersuchungen sei noch ausdrücklich bemerkt, daß sie natürlich nur für die von mir eingehaltenen Arbeitsbedingungen Gültigkeit besitzen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß eingehendere Untersuchungen unter anderen Arbeitsverhältnissen zu etwas anderen Resultaten führen werden. Allerdings hatte auch eine nochmalige Erhitzung und Wiederholung der magnetometrischen Messungen kein wesentlich anderes Ergebnis zur Folge.

Schnitt IV.

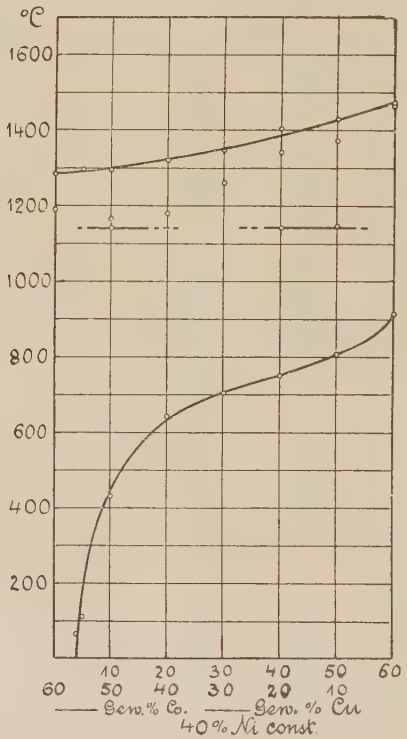



Abb. 9.

Was schließlich das Gefüge der ternären Legierungen anbetrifft, so bestätigte die mikroskopische Untersuchung, soweit sie sich auf die thermischen Befunde beziehen läßt, diese vollkommen: Das Gefüge besteht hier aus Mischkristallen.

Innerhalb der restlichen Gebiete treten dem Beschauer teils Mischkristalle teils Aggregate von solchen entgegen. Zur Veranschaulichung dieser Gefüge seien einige Schliffbilder beigegeben (siehe Abb. 41 bis 46, Taf. V).

Zum Schluß seien noch einige Homogenisierungsversuche erwähnt. Bei der ersten Versuchsreihe sollte festgestellt werden, ob durch längeres Glühen bei höheren Temperaturen das Gefüge eine wesentliche Veränderung erleidet. Für diesen Zweck glühte ich längere Zeit Legierungen, die deutliche Aggregatstruktur zeigen, um sie dann wieder mikroskopisch zu untersuchen und mit

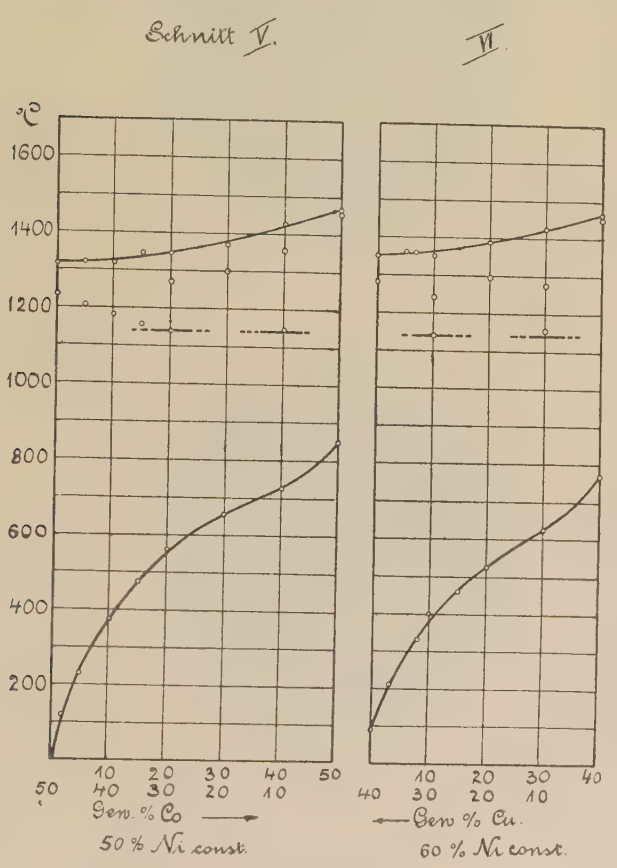



Abb. 10, 11.

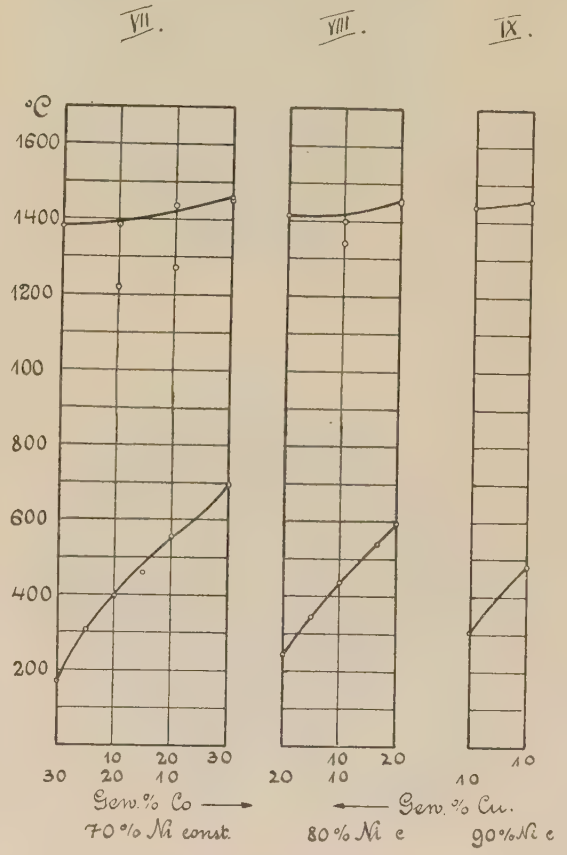



Abb. 12, 13, 14.

ursprünglichem Material zu vergleichen. Im allgemeinen wurde hiebei ein Anwachsen der hellen kupferarmen Kristalle auf Kosten der dunklen kupferreichen konstatiert. Dieses Anwachsen erreichte bei einer Temperatur von 700° und einer Glühdauer von zwei Stunden praktisch sein Maximum. Wurde das Homogenisieren noch länger ausgedehnt — bei Schmelze Nr. 23 und 66 bis zu 26 Stunden — so war eine wesentliche Änderung des Gefüges nicht mehr zu bemerken.

Bei der zweiten Versuchsreihe sollte der Einfluß des Homogenisierens auf die magnetischen Eigenschaften festgestellt werden. Hiezu glühte ich, um eine möglichst vollständige Umlagerung herbeizuführen, eine Anzahl Legierungen aus möglichst verschiedenen Teilen des ternären Körpers bei 1000° mindestens $2^1/_2$ Stunden lang. Darnach wurden von den betreffenden Legierungen abermals die Punkte des Verschwindens und Wiederauftretens der Magnetisierbarkeit bestimmt. Bei diesen Untersuchungen stellte sich ein größerer Unterschied gegenüber den früheren Untersuchungen mit den verhältnismäßig rasch abgekühlten Schmelzen nicht heraus. Die Lage der Major veränderte sich nicht, dagegen scheint die Minor ein wenig an sie heranzurücken, die Intervalle zwischen Beginn und Ende der verschwindenden Permeabilität nehmen infolge der nun gleichmäßigeren Zusammensetzung eine größere Regelmäßigkeit an. Beim Abkühlen findet die Zunahme der Permeabilität oft noch bis zu tieferen Temperaturen statt, als es vorher der Fall war, wobei aber das Wachsen in ihrer Quantität nur sehr gering ist. Im allgemeinen scheint also der Einfluß des Homogenisierens auf die magnetischen Eigenschaften nicht von großer Bedeutung zu sein.

## Härte, Fließgrenze und Löslichkeit der Kupfer-Nickel-Kobalt-Legierungen.

An einer beschränkten Anzahl von Legierungen (siehe Diagramm Abb. 26) wurden Härte, Fließgrenze und Löslichkeit in Salpetersäure und Schwefelsäure ermittelt. Die praktisch sicher zunächst noch bedeutungslosen kobaltreichen aber kupferarmen Legierungen sind nicht berücksichtigt worden.

Die zur Ermittlung der Härte, Fließgrenze und Löslichkeit verwendeten Materialien sind dieselben wie die bei den thermischen Arbeiten benutzten. Auch hier wurde Kobalt I nur zur Herstellung von nickelfreien Legierungen benutzt.

Es mußten große Reguli von 100 und 120 *g* in den für die Ofentype Ib[16]) passenden Porzellanrohre mit einem lichten Durchmesser von 22 *mm* erschmolzen werden. Dabei zeigte sich, daß die Porzellanrohre leicht weich und infolgedessen durch das Gewicht der Schmelze deformiert wurden, weil der Schmelzpunkt der Legierungen dem des Porzellans nahe kam. Die Schwierigkeit wurde erst behoben, als für die Rohre eine feuerbeständigere Porzellanmasse gefunden war. In den zu diesen Versuchen benutzten Rohren ist die Oberfläche der Schmelze zu groß, um durch die im Kohlenrohr vorhandene reduzierende Atmosphäre vor Oxydation geschützt zu bleiben. Die Schmelzen zeigten dabei einen Verschlackungsverlust, der bei den kobalthaltigen Legierungen bis 1% Kobalt beträgt. Um nun diese Verluste zu vermeiden, andererseits bei den kobaltfreien Legierungen die Sauerstoffaufnahme, die auf die physikalischen Eigenschaften sicher nicht ohne Einfluß ist, zu verhindern, wurden die Schmelzen durch eine Schicht von geschmolzenem Boraxglas geschützt. Das Schmelzrohr wurde durch die Schutzschicht wenig angegriffen. Umrühren und darauffolgendes Abstehenlassen förderten die Erzeugung eines homogenen und blasenfreien Gusses. Die erstarrten Schmelzen ließ ich in Kieselguhr auf Zimmertemperatur erkalten.

Schnitt X.

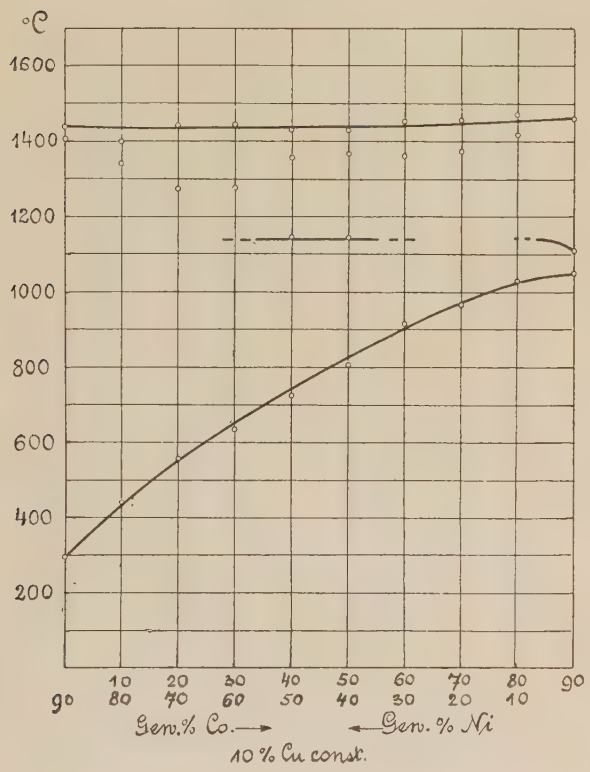



Abb. 15.

Schnitt XI.

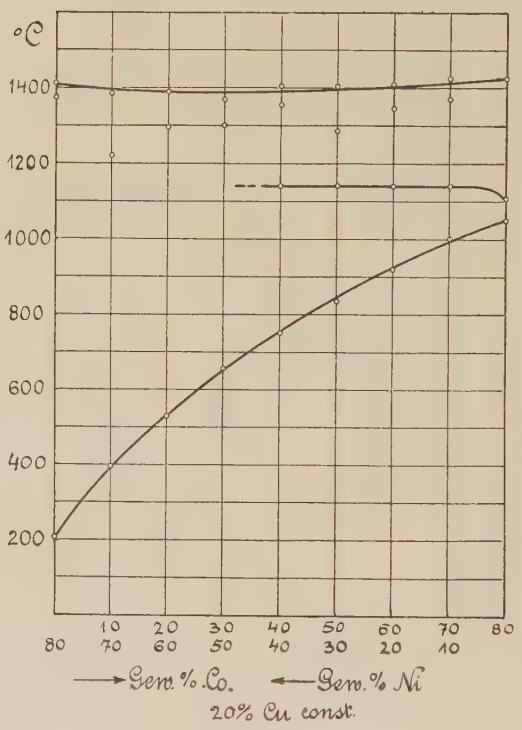



Abb. 16.

### I. Härte.

Die Härte der Legierungen wurde mit Hilfe der Brinellschen Kugeldruckprobe bestimmt. Die Druckkugel hatte einen Durchmesser von 10 *mm*, die Belastung betrug für die weichen Sorten 500 *kg*, für die harten

[16]) Metall und Erz, l. c.

# Studie über Kupfer-, Nickel-, Kobalt-Legierungen.

Von Dr. Ing. **M. Waehlert.**

Abb. 41, Nr. 1, × 55.

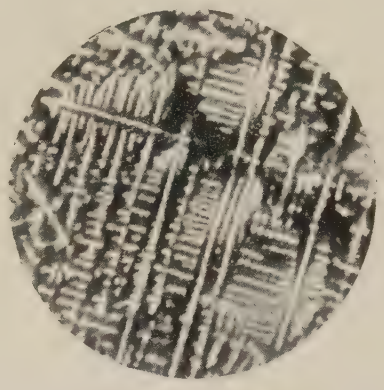


Abb. 42, Nr. 6, × 55.

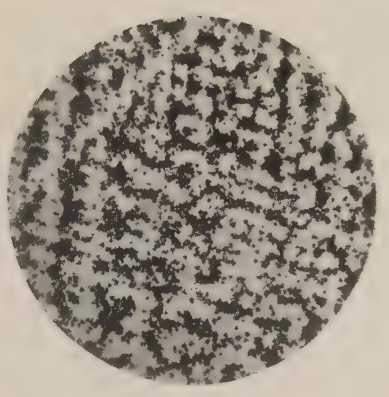


Abb. 43, Nr. 11, × 55.

Abb. 44, Nr. 15, × 55.

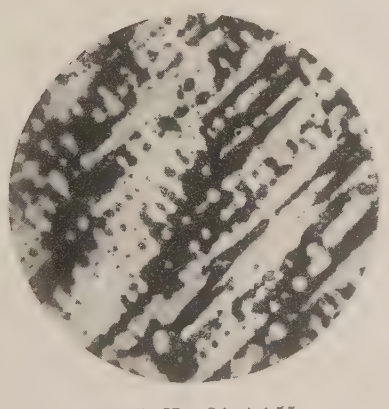


Abb. 45, Nr. 24, × 55.

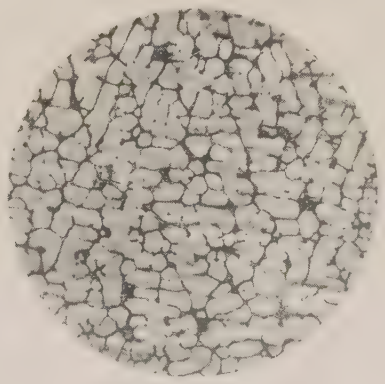


Abb. 46, Nr. 21, × 55.

Buchdruckerei der Manzschen k. u. k. Hof-Verlags- und Universitäts-Buchhandlung in Wien.

Sorten 3000 *kg* und wurde den Vorschriften entsprechend $^1/_2$ Minute lang konstant gelassen. Die oberen und unteren Begrenzungsflächen der nahezu zylindrischen Reguli waren zueinander parallel gemacht und geschliffen worden. Auf jeder Fläche wurden drei Eindrücke ausgeführt, so daß jede Härtezahl den Mittelwert aus sechs Bestimmungen darstellt. Die an Kopf und Bodenflächen erhaltenen Zahlen stimmen im allgemeinen gut miteinander überein; manchmal zeigten allerdings die Kopfflächen eine größere Härte als die Bodenflächen im Gegensatz zu den Beobachtungen von Ruer und Kaneko[17]) an Nickel-Kobalt-Legierungen, die an den Bodenflächen

Schnitt XII.

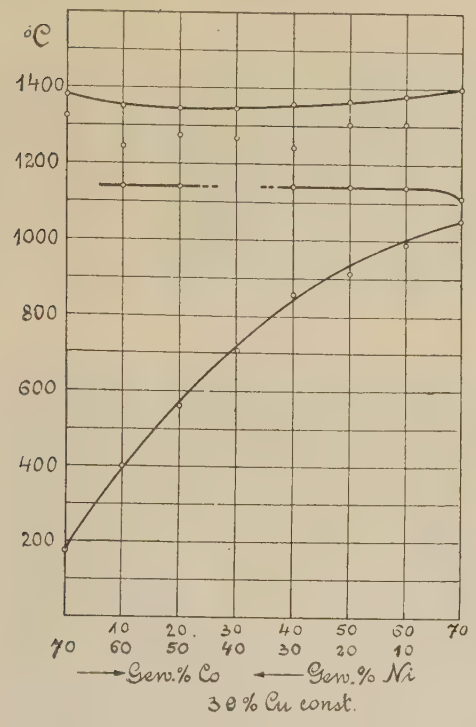



Abb. 17.

Schnitt XIII.

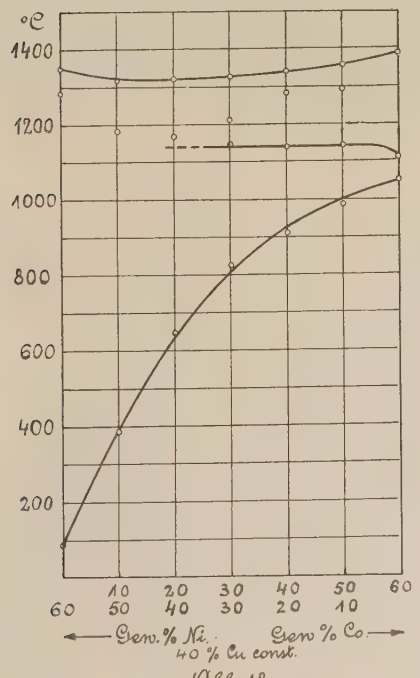



Abb. 18.

XIV.

XV.

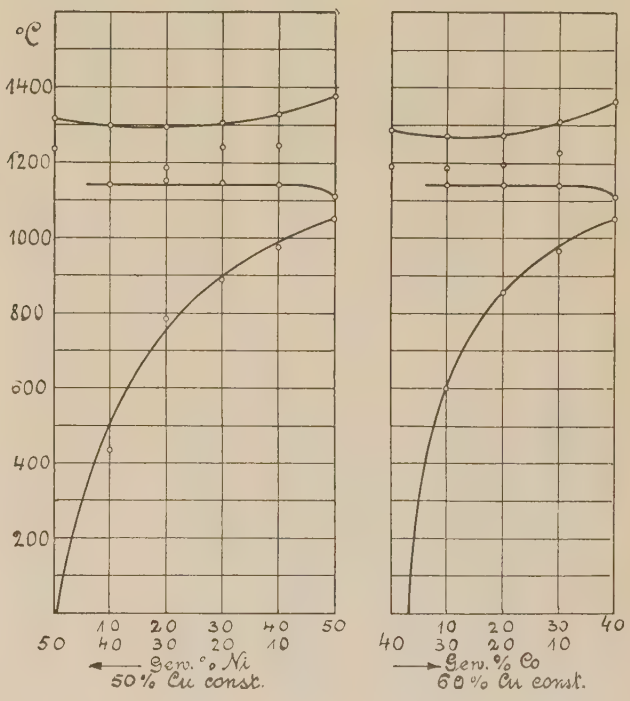



Abb. 19, 20.

größere Härten fanden. Ich glaube diesen Widerspruch darauf zurückführen zu können, daß das bei meinen Schmelzen zuletzt zugesetzte Kobalt in solchen Fällen vielleicht nicht Zeit genug hatte, sich gleichmäßig zu verteilen und der Kobaltgehalt daher am Kopfe etwas höher als am Boden war. Die Härteunterschiede waren aber nur in wenigen Fällen so groß, daß es nötig schien, diese Frage weiter zu verfolgen.

[17]) Ruer und Kaneko Ferrum X, S. 258 (1913).

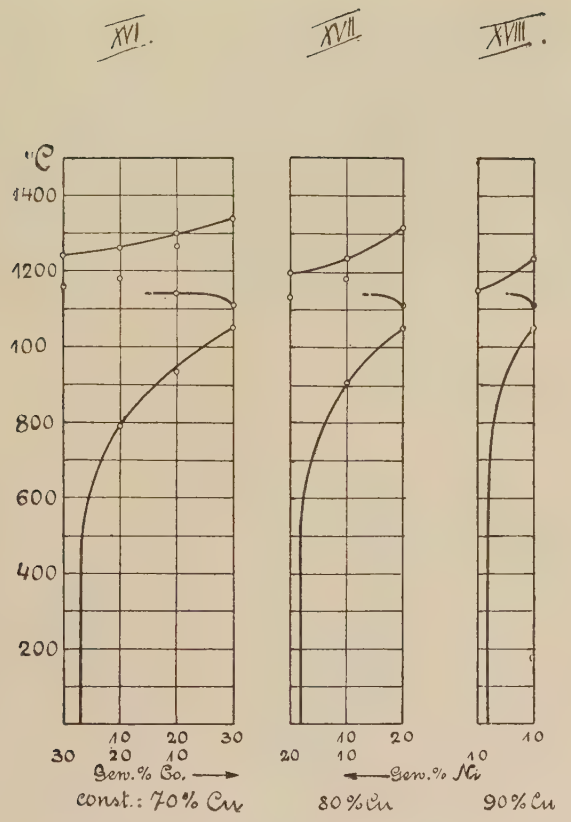



Abb. 21, 22, 23.

ternären Körpers mit der Lage der einzelnen Legierungen und den dazugehörigen Härtezahlen (die Zahlen unter den eingetragenen Punkten bedeuten die Nummern der Schmelzen, während die darüberstehenden Zahlen die Werte der Härten sind). In Abb. 27 bis 29 sind die Härtekurven der binären Randsysteme und in den Abb. 30 bis 36 die Schnitte parallel zu der Fläche Nickel-Kobalt in Abständen von 10 zu 10% Kupfer eingetragen.

## *A.* Die binären Systeme.

### *a)* Kupfer-Nickel.

Trägt man die für das System gefundenen Werte in Abhängigkeit von der Konzentration in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so erhält man die in Abb. 27 dargestellte Kurve. Aus ihr geht hervor, daß die Härte des reinen Nickels durch Aufnahme von Kupfer bis zu 20% gleichmäßig steigt, wo ihr

[18]) Benedicks Recherches Physique, et physico-chimiques sur l'acier au carbonne Upsala 1904.

Die Brinellsche Härtezahl ist gleich dem Quotienten aus der Belastung P durch die Oberfläche F des Kugeleindruckes:

$$H = \frac{P}{F}$$

Der Einheitlichkeit halber habe ich bei sämtlichen Proben die Kugel von 10 *mm* Durchmesser angewendet. Für diesen Kugeldurchmesser wählt man bei harten Materialien 3000, bei weichen 500 *kg* Belastung. Um einen Vergleich der mit verschiedenen Belastungen bestimmten Härtezahlen zu ermöglichen, benutzte ich die von Benedicks[18]) aufgestellte Reduktionsformel

$$H_0 = H\frac{L + P_0}{L + P},$$

worin $H_0$ die auf den normalen Druck $P_0 = 3000\,kg$ reduzierte, H die bei dem Drucke $P = 500\,kg$ bestimmte Härtezahl und L eine von den Werten P und $P_0$ abhängige Konstante ist. L beträgt für Drücke innerhalb 500 bis 4000 *kg* 17.000. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle V eingetragen. Aus ihr ist die Zusammensetzung der einzelnen untersuchten Legierungen, die bei der Druckprobe gefundenen Härtezahlen und in der mit $H_k$ bezeichneten Spalte die mit einem Drucke von 500 *kg* bestimmten und dann reduzierten Werte zu ersehen. In den Abb. 26 bis 36 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Abb. 26 zeigt den Gründriß des

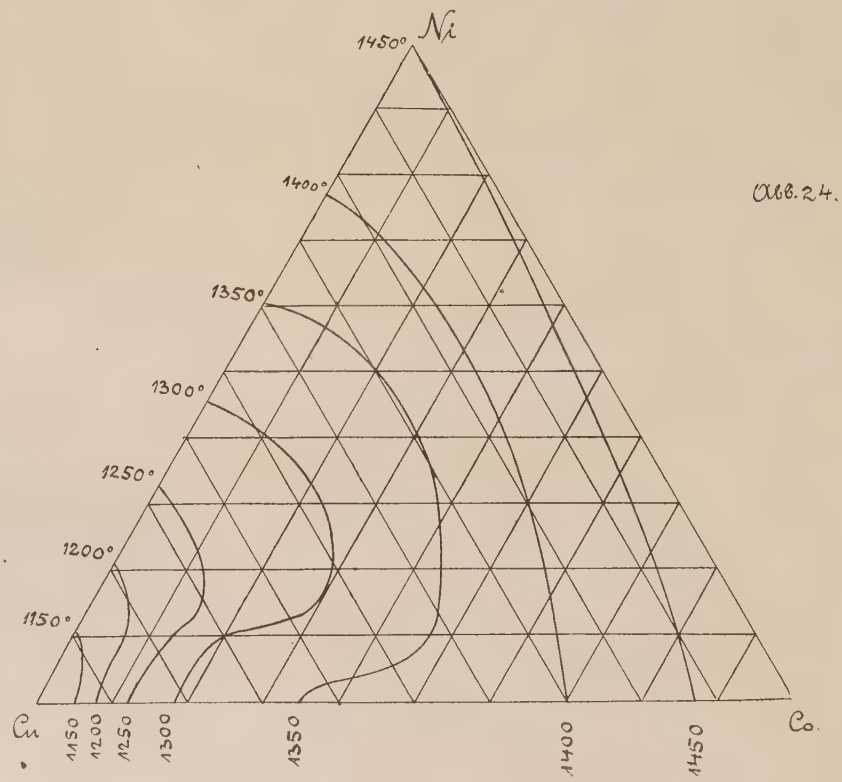



Abb. 24.

Maximum erreicht ist. Von da ab senkt sie sich erst langsam bis zu 60% Kupfer und dann schneller zu dem reinen Kupfer, dem weichsten Material des ternären Systems.

### *b*) Nickel-Kobalt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in dem Kurvenzuge Abb. 28 veranschaulicht. Sein Verlauf stimmt ziemlich gut mit den von Ruer und Kaneko[19]) ermittelten Werten überein. Zwischen 20 und 50% Kobalt verläuft die von mir gefundene Kurve vollständig horizontal, während die der genannten Forscher schwach ansteigt. Ferner finde ich bei 80 und 90% Kobalt größere Härten als Ruer und Kaneko. Besonders auffallend ist die Tatsache, daß ein Nickelgehalt von 0·5% die gleiche Härtesteigerung hervorruft, wie ein solcher von

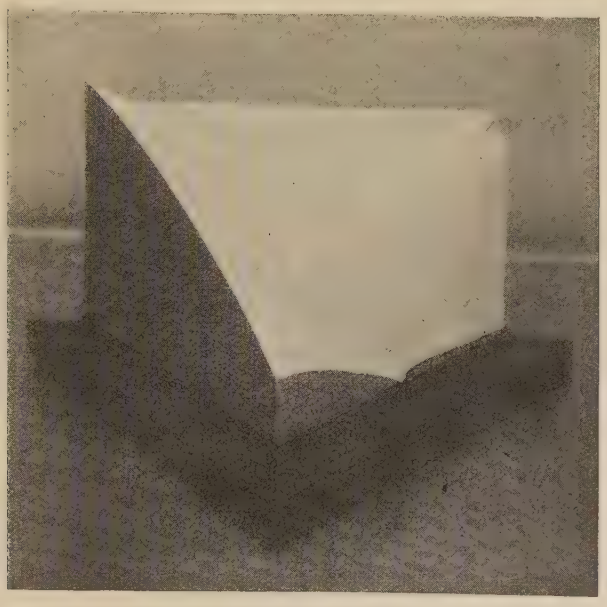


Fig. 25.

10%. Mein Kobalt II mit 0·5% Nickel zeigt schon eine Härte von 156 gegenüber der des reinen Kobalts von 136. Auch meine Kurve weist wie die von Ruer und Kaneko zwischen 60 und 70% Kobalt einen besonders steilen Anstieg auf. Ruer und Kaneko bringen diese Erscheinung mit der ausgeprägten Neigung der Legierungen mit mehr als 70% Kobalt zur Zwillingsbildung in Verbindung. Meine Untersuchungen brachten in dieser Richtung keine weiteren Aufschlüsse. Es ist ferner zu erwähnen, daß kleine Reguli der Legierungen mit hohem Kobaltgehalte stets schlecht meßbare Kugeleindrücke ergaben. Die Ränder der Kalotte waren unscharf und es besaß den Anschein, als ob ganze Kristallflächen eingedrückt worden wären. Große Reguli wiesen diese Erscheinung nicht auf. Vielleicht steht diese Beobachtung in Beziehung zu der oben erwähnten Neigung hochkobalthaltiger Legierungen zur Zwillingsbildung.

[19]) Ruer und Kaneko l. c.

**Tabelle V.**

| Nr. | Gewichtsprozente Cu | Ni | Co | Härte nach Brinell | $H_k$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 80 | 10 | 10 | 149 | — |
| 2 | 70 | 20 | 10 | 114 | — |
| 3 | 70 | 10 | 20 | 120 | — |
| 4 | 60 | 30 | 10 | 118 | — |
| 5 | 60 | 20 | 20 | 178 | — |
| 6 | 60 | 10 | 30 | 124 | — |
| 7 | 50 | 40 | 10 | 122 | — |
| 8 | 50 | 30 | 20 | 205 | — |
| 9 | 50 | 20 | 30 | 179 | — |
| 10 | 50 | 10 | 40 | 140 | — |
| 11 | 40 | 50 | 10 | 128 | — |
| 12 | 40 | 40 | 20 | 202 | — |
| 13 | 40 | 30 | 30 | 218 | — |
| 14 | 40 | 20 | 40 | 180 | — |
| 15 | 40 | 10 | 50 | 151 | — |
| 16 | 30 | 60 | 10 | 87 | — |
| 17 | 30 | 50 | 20 | 137 | — |
| 18 | 30 | 40 | 30 | 178 | — |
| 19 | 30 | 30 | 40 | 184 | — |
| 20 | 30 | 20 | 50 | 181 | — |
| 21 | 30 | 10 | 60 | 156 | — |
| 22 | 20 | 70 | 10 | 75 | 86 |
| 23 | 20 | 60 | 20 | 78 | 89 |
| 24 | 20 | 50 | 30 | 144 | — |
| 25 | 20 | 40 | 40 | 176 | — |
| 29 | 10 | 80 | 10 | 77 | 88 |
| 30 | 10 | 70 | 20 | 80 | 91 |
| 71 | 100 | — | — | 28 | 32 |
| 72 | 90 | 10 | — | 39 | 45 |
| 73 | 80 | 20 | — | 45 | 51 |
| 74 | 70 | 30 | — | 57 | 65 |
| 75 | 60 | 40 | — | 61 | 70 |
| 76 | 50 | 50 | — | 64 | 73 |
| 77 | 40 | 60 | — | 66 | 76 |
| 78 | 30 | 70 | — | 70 | 80 |
| 79 | 20 | 80 | — | 74 | 85 |
| 80 | 10 | 90 | — | 67 | 77 |
| 81 | 90 | — | 10 | 75 | 86 |
| 82 | 80 | — | 20 | 81 | 93 |
| 83 | 70 | — | 30 | 103 | — |
| 84 | 60 | — | 40 | 106 | — |
| 85 | 50 | — | 50 | 112 | — |
| 86 | 40 | — | 60 | 124 | — |
| 87 | 30 | — | 70 | 130 | — |
| 88 | 20 | — | 80 | 135 | — |
| 89 | 10 | — | 90 | 180 | — |
| 90 | — | 100 | — | 56 | 64 |
| 91 | — | 80 | 20 | 65 | 74 |
| 92 | — | 40 | 60 | 66 | 76 |
| 93 | — | 30 | 70 | 97 | 112 |
| 94 | — | 90 | 10 | 63 | 72 |
| 95 | — | 70 | 30 | 65 | 74 |
| 96 | — | 60 | 40 | 65 | 74 |
| 97 | — | 50 | 50 | 65 | 74 |
| 98 | — | 20 | 80 | 149 | — |
| 99 | — | 10 | 90 | 158 | — |
| 100 | — | — | 100 | 136 | — |

### *c*) Kupfer-Kobalt.

Aus den für dieses System ermittelten Werten wurde das Schaubild Abb. 29 konstruiert. Aus der Kurve ersieht man, daß die Härte mit zunehmendem Kobaltgehalt zunächst (bis 10%) sehr stark, dann (von 10

bis 80 %) schwächer, weiter (von 80 bis 90 %) wieder sehr stark ansteigt, um endlich nach dem reinen Kobalt zu rasch abzufallen.

### *B.* Die ternären Legierungen.

Trägt man im ternären Raumdiagramm die Härtezahlen in Abhängigkeit von der Konzentration auf, so erhält man eine Fläche, die den geometrischen Ort der Härtezahlen aller Zusammensetzungen des ternären Systemes bildet. Diese Fläche hat die Gestalt eines Kegels, dessen Spitze ungefähr in der Mitte liegt, bei 40 % Kupfer, 30 % Nickel und 30 % Kobalt. Sie überragt mit ihrer Härte von 220 die Komponenten bedeutend. Von der Spitze zieht sich ein Grat nach dem Kupfer hin mit einer mäßigen Neigung, der erst ganz in der Nähe des Kupfers steil zu diesem abfällt. Nach der gegenüber liegenden Seite Nickel-Kobalt ist er nur kurz zu verfolgen. Der Mantel des Kegels senkt sich von der Spitze und dem Grat aus nach allen Seiten ziemlich gleichmäßig und geht in der Nähe des reinen Nickels in eine horizontale Fläche über. Die durch den ternären Härtekörper geführten Schnitte (Abb. 30 bis 37) lassen diesen Verlauf der Oberfläche deutlich erkennen. Es geht daraus hervor, daß für eine Legierung mit einem bestimmten Kupfergehalte die größte Härte dann erreicht wird, wenn Nickel und Kobalt in gleichen Mengenverhältnissen zugesetzt werden. Diese Tatsache ist insofern auffallend, wenn man in Betracht zieht, daß die jeweils größten Härten der

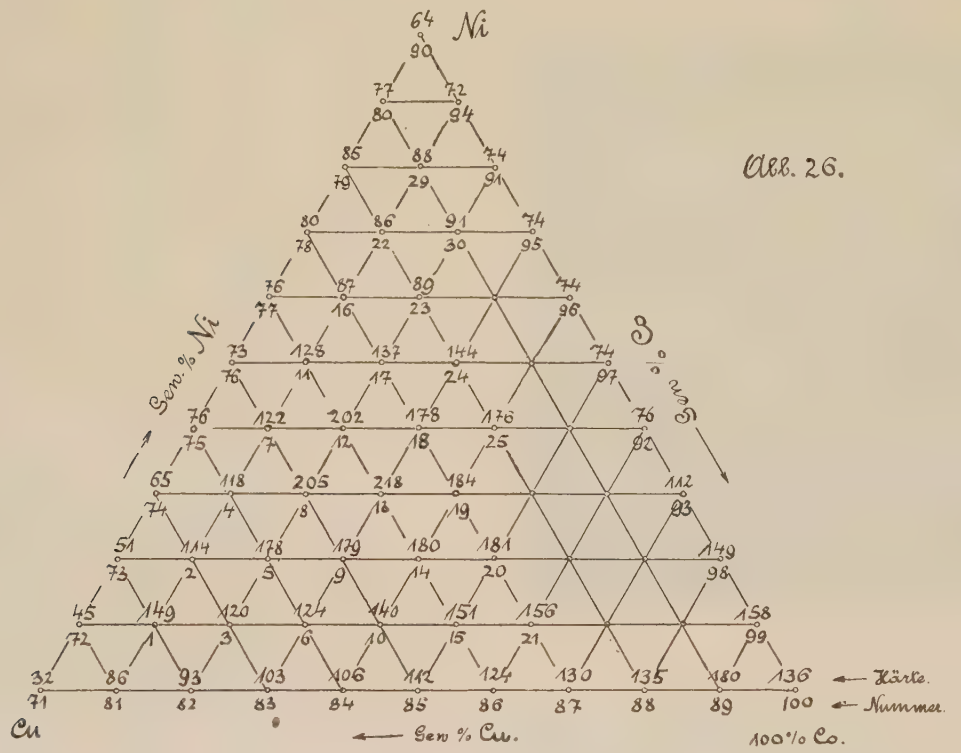



Abb. 26.

binären Randsysteme in nächster Nähe einer der Komponenten zu finden sind. Es lassen sich daher aus dem bekannten Verlauf der Härtekurven der binären Randsysteme in diesem Falle im Gegensatz zu dem Verhalten der thermischen Eigenschaften keine Schlüsse auf den Verlauf der Härteoberfläche des ternären Körpers ziehen.

Betrachtet man schließlich noch den in einem Abstand von 10 % Kobalt konstant parallel zur Seite Kupfer-Nickel durch den ternären Körper gelegten Schnitt, der in Abb. 37 dargestellt ist, so fallen zwei plötzliche Steigungen in der Härtekurve auf. Die erste liegt zwischen 30 und 40 % Kupfer. Von 10 % Kupfer ab bis dahin verläuft die Kurve horizontal, wahrscheinlich unter dem Einfluß des Systems Nickel-Kobalt. Denn die Legierungen 16, 22, 23, 29, 30 liegen in einer Ebene, die allerdings um 15 Härtegrade höher liegt als die Horizontale bei dem Kurvenzuge der Nickel-Kobalt-Legierungen. Diese Erscheinung ist ein Zeichen dafür, daß der Zusatz von Kupfer zu dieser Seite der Kobalt-Nickel-Legierungen zwar eine Erhöhung der Härte hervorruft, aber innerhalb der Grenzen von 10 und 40 keinen Unterschied in der Erhöhung mit sich bringt. Ein weiterer Schnitt, parallel zu Kupfer-Nickel in einem Abstande von 20 % Kobalt konstant, zeigt ein ähnliches Bild. So kann man den Einfluß des Systems Nickel-Kobalt noch bis zu 40 % Kupfer verfolgen, so weit er sich in der von der Nickelseite ausgehenden Horizontalen kennzeichnet.

Das zweite plötzliche Ansteigen der Härtekurve in Abb. 37 findet zwischen 70 und 80 % statt. Diese Tatsache ist um so merkwürdiger, als die Kurve in keinem anderen in der Nähe zu führenden Schnitt einen ähnlichen Verlauf zeigt. Natürlich lag die Vermutung nahe, daß

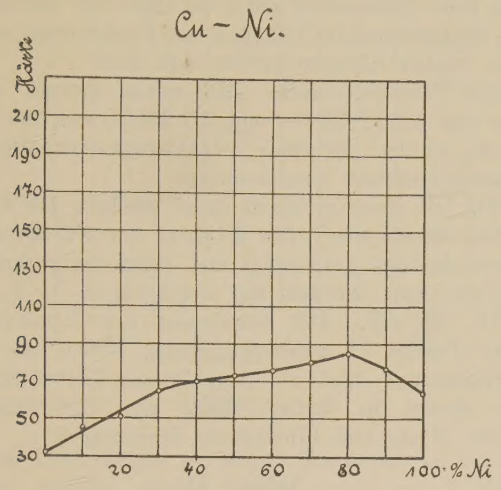


Abb. 27.

für die Legierung Nr. 1 mit 80 % Kupfer ein zu hoher Härtegrad infolge eines eventuellen Sauerstoffgehaltes gefunden worden war. Ein solcher ließ sich aber nicht nachweisen, auch wurde die Richtigkeit der zuerst gefundenen Härtezahlen durch Nachprüfung bei mehreren

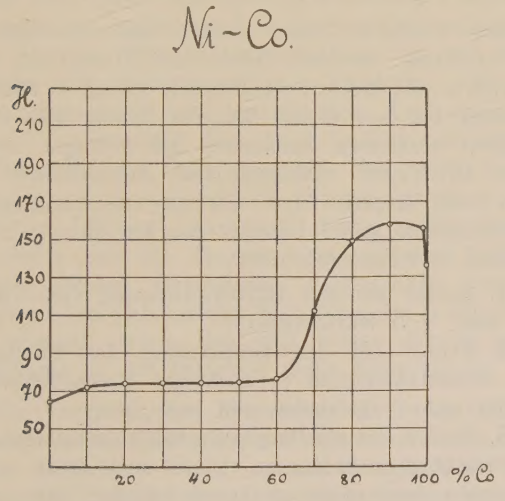


Abb. 28.

Vergleichsschmelzen bestätigt gefunden. Eine weitere Bestätigung ergab sich auch bei der unten beschriebenen Bestimmung der Fließgrenze.

Analogien der Härteeigenschaften der Legierungen mit den magnetischen lassen sich nicht auffinden.

## II. Fließgrenze.

Von größtem praktischem Interesse für die Kenntnis der Legierungen wäre die Bestimmung der Festigkeitseigenschaften durch den Zerreißversuch gewesen. Da aber die Schwierigkeit für die Herstellung der dazu nötigen Zerreisstäbe zu groß war, mußte auf die Durch-

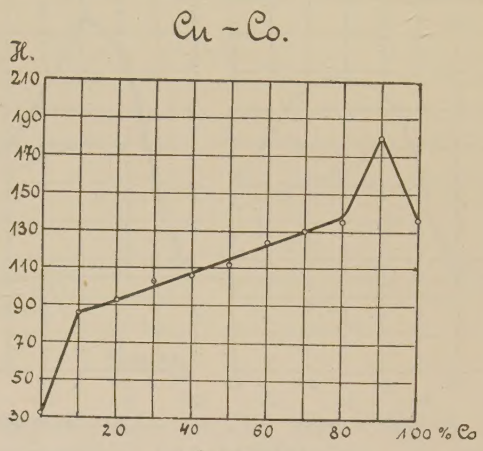


Abb. 29.

führung des Zerreißversuches verzichtet und dem Druckversuche der Vorzug gegeben werden. Die für diesen Versuch anzufertigenden Proben ließen sich unter den vorhandenen Schmelzbedingungen leichter in guter Qualität herstellen. Man mußte dann allerdings auf die Ermittelung der Bruchfestigkeit und der Zähigkeit verzichten und konnte nur die Druck- oder Fließgrenze bestimmen. Da aber einerseits die Fließgrenze sich wie

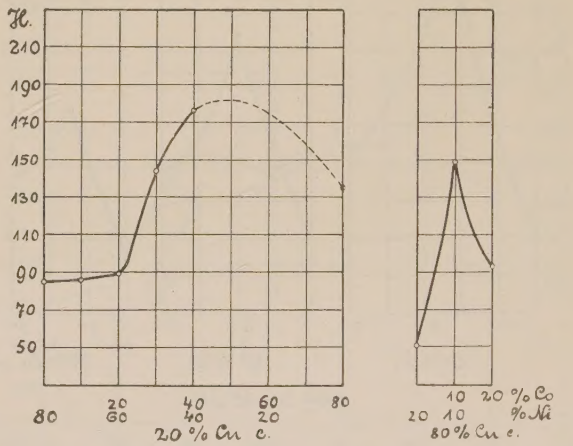


Abb 30, 31.

an vielen Beispielen aus der Materialkunde gezeigt worden ist, in ähnlicher Weise verändert wie die Festigkeit, gestattet das Verhalten der Fließgrenze einen Rückschluß auch auf die Abhängigkeit der Bruchfestigkeit von der chemischen Zusammensetzung.

eine Verbesserung nach verschiedenen Richtungen noch erfahren können. Die Fließgrenze kann über das Doppelte von der des Monelmetalls, das mit einer Fließgrenze von 18·00 in gegossenem Zustande die höchste von den Kupfer-Nickel-Legierungen hat, erhöht werden. Über die Zähigkeit kann aus dem eingangs erwähnten Grunde nichts ausgesagt werden. Trotz der Erhöhung der Härte büßt das Material nichts an seiner Bearbeitbarkeit im kalten Zustande ein, ein Beweis dafür, daß Härte und Bearbeitbarkeit nicht immer identisch zu sein brauchen. Denn die Werkzeuge litten viel weniger bei der Bearbeitung der härteren ternären Legierungen, als durch die weicheren schmierenden binären Kupfer-Nickel-Legierungen.

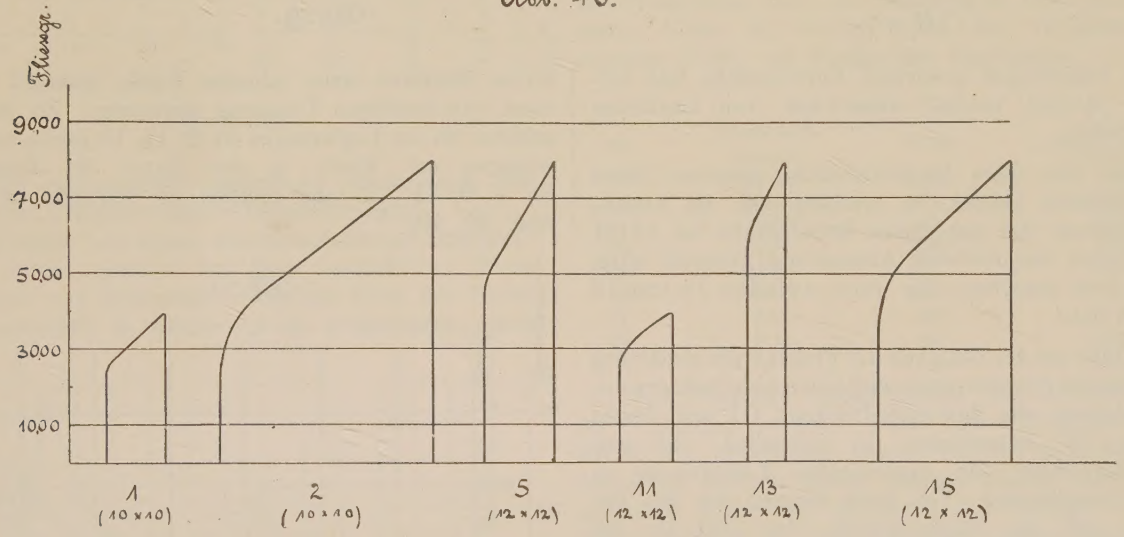
Zum Schluß sei noch einiges über die Legierung Nr. 5 und 13 erwähnt, die durch ihre außerordentlich hohe Fließgrenze hervorragen. Das Material Nr. 13 entspricht in Bezug auf die Höhe der Fließgrenze bei 39 *kg* einem Kohlenstoffstahl mit 0·7% Kohlenstoff im gewalzten Zustande, das Material Nr 5 mit seiner Fließgrenze bei 32 *kg* einem solchen von 0·6% Kohlenstoff. Dabei weist die Legierung Nr. 5, trotzdem ihre Fließgrenze nur wenig niedriger liegt im Vergleich zu Nr. 13, ungefähr die doppelte Zusammendrückung auf.

Endlich wäre vielleicht noch von Interesse zu bemerken, daß der Farbenumschlag der roten kupferreichen Legierungen in reines Weiß bei einem Gehalte von ungefähr 50% (Nickel + Kobalt) stattfindet.

## III. Löslichkeit.

Wie schon oben gesagt, wird als ein wesentlicher Vorzug des Monelmetalls seine Widerstandsfähigkeit gegen den Angriff von Säuren gerühmt. Es lag daher nahe, auch nach dieser Richtung Untersuchungen über den Einfluß des Kobalts auf Kupfer-Nickel-Legierungen

Abb. 40.




anzustellen. Da aber bezüglich der Säurebeständigkeit der Kupfer-, Nickel- und Kupfer-Kobalt-Legierungen keine näheren Angaben bekannt sind, wurde deren Prüfung in die Arbeit einbezogen. Meine diesbezüglichen Untersuchungen erstrecken sich nur auf das Verhalten der Legierungen gegen Salpetersäure und Schwefelsäure, wobei diese in verschiedener Konzentration bei Zimmertemperatur angewendet wurden.

Die für die Bestimmung der Löslichkeit verwendeten Probekörper wurden aus den Reguli gedreht, die zur Feststellung der Härte hergestellt worden waren. Sie hatten die Form von Zylindern mit einem Durchmesser von 15 *mm* und einer Höhe von 5 *mm*. So ließ sich die Oberfläche sehr leicht ermitteln. Die Oberfläche wurde zuerst fein abgedreht und dann noch mit feinem Schmirgelpapier geglättet. Von einem Polieren, das allerdings bessere Resultate ergeben hätte, sah ich ab, da man es in der Praxis nie mit poliertem Material zu tun hat. Die Zylinder wurden hochkant in Bechergläser gestellt und diese jeweils mit 200 $cm^3$ Säure gefüllt. Ein Umrühren während der Versuchsdauer fand nicht statt, frische Säure konnte also nur durch Diffusion an den Metallkörper gelangen. Es ist daher klar, daß die erhaltenen Zahlen nur relative Werte darstellen, die nicht ohne weiteres für die Praxis anwendbar sind. Dort spielen ja auch noch andere Umstände, wie z. B. abwechselnder Zutritt von Säure und Luft eine große Rolle, auf die aber hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Nach der angegebenen Zeit wurden die Zylinder aus der Säure genommen, gewaschen und getrocknet. Durch Wägen wurde ihr Gewichtsverlust für den Quadratzentimeter der Oberfläche bestimmt, nachdem etwa anhaftendes Oxyd auf mechanischem Wege entfernt worden war. Dann kamen die Reguli, so wie sie gewogen worden waren und soweit sie hiefür brauchbar waren, in die nächstfolgende Lösung ohne vorher noch einmal abgeschmirgelt worden zu sein.

Wird nun die Legierung einmal von der Säure angegriffen, so wächst natürlich ihre Oberfläche. Gröbere Fehler bei der Bestimmung der Löslichkeit, die durch diese Ursache entstehen konnten, vermied ich dadurch, daß ich die Zylinder schon nach geringen Gewichtsverlusten von der weiteren Untersuchung ausschloß. Dies ist um so berechtigter, als ein von der Säure einmal angegriffener Regulus in der 10% stärkeren Säure dann gewöhnlich stürmisch gelöst wurde. Die Behandlung wurde mit schwachen Säuren begonnen und mit den konzentrierteren beendet. Die so gefundenen Werte sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Aus ihr geht hervor, daß die Säurebeständigkeit der Kupfer-Nickel-Legierungen durch Zusatz von Kobalt nicht verbessert wird. Am widerstandsfähigsten gegen Schwefelsäure sowohl in verdüntem als auch konzentriertem Zustande sind die Kupfer-Nickel-Legierungen, die ihrer Zusammensetzung nach in der Nähe des Monelmetalls liegen. Es stehen ihnen allerdings darin auch einige Legierungen aus dem ternären Körper nicht nach. Diese wären also dann zu verwenden, wenn man bei gleicher Säurebeständigkeit Materialien von größerer Festigkeit benötigt. Die weniger widerstandsfähigen wurden von Schwefelsäure mit 20% und höheren Konzentrationen allerdings auch nur schwach angegriffen, von konzentrierter Säure gar nicht. Man kann daher auch den ternären Legierungen eine gewisse Beständigkeit gegen Schwefelsäure nicht absprechen[22]). Eine Gesetzmäßigkeit freilich läßt sich mit Hilfe der gefundenen Zahlen nicht ableiten. Man kann nur sagen, daß im allgemeinen die Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelsäure mit zunehmenden Säuregehalt wächst.

Ein entgegengesetztes Verhalten zeigen die Legierungen gegenüber Salpetersäure. Von ihr werden sämtliche untersuchten Legierungen angegriffen, u. zw. nimmt die Widerstandsfähigkeit mit der Zunahme der Säurekonzentration ab. Gegen stark verdünnte Lösungen sind am beständigsten die Kupfer-Nickel-Legierungen,

**Tabelle VII.**

| Säurekonzentration | | | | Salpetersäure | | | | | | | Schwefelsäure | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1% | 1% | 5% | 10% | 20% | 30% | 50% | 1% | 5% | 10% | 20% | 30% | 50% | 100% |
| Zeit in Stunden | | | | 48 | 48 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 72 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 | 24 |
| Nr. | Gew.-Proz. | | | Gewichtsverlust in $mg/cm^2$ Oberfläche | | | | | | | | | | | | | |
| | Cu | Ni | Co | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 80 | 10 | 10 | 73·30 | 7·00 | 11·00 | 14·30 | 39 60 | nicht best. | | 0·95 | 0·17 | 0 25 | 0·08 | 0·17 | 0·09 | — |
| 3 | 70 | 10 | 20 | 2·00 | 2·56 | 60 30 | nicht bestimmt | | | | 0 69 | 0·17 | 0·25 | 0·17 | 0·17 | 0·17 | 0·08 |
| 4 | 60 | 30 | 10 | 0·50 | 0·67 | 2·60 | 8·00 | 1·50 | 0 50 | 95·00 | 0 92 | 0·17 | 0·08 | 0·08 | 0·08 | 0·08 | — |
| 5 | 60 | 20 | 20 | 38·30 | 28·00 | 16·00 | nicht bestimmt | | | | 0·20 | 0·25 | 0·34 | — | — | — | — |
| 6 | 60 | 10 | 30 | 3·20 | 2·90 | 72·30 | „ „ | | | | 0·33 | 0·17 | 0·17 | 0·17 | 0·17 | 0·17 | 0·08 |
| 7 | 50 | 40 | 10 | — | — | 3·25 | 3·50 | 0·08 | — | 10·80 | 1·33 | 0·08 | 1·00 | — | — | — | — |
| 8 | 50 | 30 | 20 | 0·58 | 0·58 | 2·00 | 5·35 | 27·70 | nicht best. | | 1·00 | 0·25 | 0·22 | — | — | — | — |
| 9 | 50 | 20 | 30 | 30·90 | 12·00 | 115·60 | nicht bestimmt | | | | 0·67 | 0·25 | 0·22 | — | — | — | — |
| 10 | 50 | 10 | 40 | 29·00 | 13·00 | 161·00 | „ „ | | | | — | — | — | — | — | — | — |
| 11 | 40 | 50 | 10 | 0·60 | 0·58 | 0·51 | 1·60 | 0·58 | 0·25 | 8·75 | 0·25 | 0·17 | 0·25 | 0·17 | — | — | — |
| 12 | 40 | 40 | 20 | 0 34 | 0·68 | 1·02 | 6·60 | 5·10 | 1·40 | 18·30 | 0·76 | 0·34 | 0 22 | 0·17 | 0·08 | — | — |
| 13 | 40 | 30 | 30 | 25·00 | 12·00 | 5·85 | 24 50 | 24·00 | nicht best. | | 0·92 | 0·33 | 0·17 | — | — | — | — |
| 14 | 40 | 20 | 40 | 26·40 | 17·00 | 171·50 | nicht bestimmt | | | | 0·34 | 0·50 | 0·25 | 0·18 | 0·08 | — | — |
| 15 | 40 | 10 | 50 | nicht bestimmt | | | | | | | — | — | 0·25 | 0·17 | — | — | — |
| 16 | 30 | 50 | 20 | — | 0·67 | 0·85 | 1·00 | 0·42 | 0·34 | 6 20 | — | 0·17 | 0·34 | — | — | — | — |
| 18 | 30 | 40 | 30 | 9·93 | 0·95 | 2·75 | 9 60 | 12·50 | 5·00 | 15·30 | 1·00 | 0·35 | 0·35 | 0 08 | 0 08 | 0·08 | — |
| 19 | 30 | 30 | 40 | 31·05 | 11·10 | 145·70 | nicht bestimmt | | | | 1·10 | 0·08 | 1·25 | 1·10 | 0·42 | 0·17 | — |
| 20 | 30 | 20 | 50 | 1·75 | 4·10 | 176·50 | „ „ | | | | 0 50 | 0·34 | 0 25 | 0·17 | 0·17 | 0·07 | 0·07 |
| 21 | 30 | 10 | 60 | 38·10 | 27·80 | 113·40 | „ „ | | | | 0·43 | 0·34 | 0·17 | 0·25 | 0·17 | 0·17 | — |
| 71 | 100 | — | — | 0 51 | 0·67 | 0·25 | 10·50 | 380·00 | nicht best. | | — | 0·17 | 0·25 | 0·08 | 0·17 | 0·08 | — |
| 72 | 90 | 10 | — | 0·20 | 0·60 | 2·75 | 44·30 | 49·70 | 422·50 | n. b. | 0·01 | 0·17 | 0·59 | — | — | — | — |
| 73 | 80 | 20 | — | — | 0·42 | 3·35 | 13·30 | 16·40 | 92·50 | „ „ | — | 0·17 | 0·85 | — | — | — | — |
| 74 | 70 | 30 | — | — | 0 36 | 2·10 | 3·65 | 4·60 | 16·30 | 693·50 | 0·25 | 0·17 | 0·42 | — | — | — | — |
| 75 | 60 | 40 | — | — | 0·42 | 2 10 | 4·00 | 1·20 | 1·17 | 46·20 | — | 0·08 | 0 60 | 0·07 | 0·07 | 0·07 | — |
| 76 | 50 | 50 | — | — | 0·60 | 0·95 | 1·78 | 0·51 | 0·34 | 19·50 | — | — | 1·10 | — | — | — | — |
| 77 | 40 | 60 | — | 0·34 | 0·68 | 0·84 | 1·30 | 0·34 | 0·34 | 7·98 | — | 0·17 | 0·43 | 0·07 | — | — | — |
| 78 | 30 | 70 | — | nicht bestimmt | | | | | | | 0·51 | 0·25 | 0·35 | — | — | — | — |
| 79 | 20 | 80 | — | — | 0·68 | 0·10 | 0·75 | 0·34 | 0·68 | 27·90 | — | 0·34 | 0·43 | — | — | — | — |
| 81 | 90 | — | 10 | nicht bestimmt | | | | | | | 0·60 | 0·25 | 0 25 | 0·08 | — | — | — |
| 82 | 80 | — | 20 | 2·90 | 0·18 | 6·87 | 13·50 | 8·15 | nicht best. | | 0·34 | 0·17 | 0·25 | 0·08 | — | — | — |
| 84 | 60 | — | 40 | 16·40 | 15·60 | 24·80 | — | — | — | — | 0·34 | 0·25 | 0·51 | 0·17 | 0·17 | 0·17 | — |
| 85 | 50 | — | 50 | nicht bestimmt | | | | | | | 1·65 | 0·34 | 0·25 | 0 08 | — | — | — |
| 86 | 40 | — | 60 | 31·80 | 25·60 | 69·90 | nicht bestimmt | | | | 2·70 | 0·34 | 0·25 | 0·08 | 0·08 | — | — |

[22]) Sollte aber das eine oder andere zu Konstruktionszwecken, z. B. Säurepumpen, Verwendung finden, so wäre doch noch der Einfluß von abwechselndem Einwirken von Säure und Luft zu prüfen.

u. zw. wieder in der Nähe der Zusammensetzung des Monelmetalls. Ein Zuschlag von Kobalt verschlechtert sowohl die Beständigkeit der Kupfer-Nickel-Legierungen als auch die des reinen Kupfers. Von Säuren mit einem Gehalte über 50% werden auch die bis dahin beständigen Reguli gelöst.

Vorstehende Untersuchungen zeigen, daß sich unter den Kupfer-Nickel-Kobalt-Legierungen verschiedene befinden, die sich für diesen oder jenen Zweck besonders, u. zw. besser eignen dürften als die Kupfer-Nickel-Legierungen, bzw. das Monelmetall allein, sei es nun, daß eine größere Härte, höhere Fließgrenze oder bessere Bearbeitbarkeit verlangt wird. Durch entsprechendes Legieren hat man es natürlich innerhalb der gegebenen Grenzen in der Hand, diese Eigenschaften nach Wunsch zu verändern.

Mit Rücksicht darauf, daß also ein Zusatz von Kobalt zu den Kupfer-Nickel-Legierungen eine Verbesserung ihrer Eigenschaften im Gefolge haben kann, gewinnt nun auch die Frage nach der Herstellung solcher ternärer Legierungen ein besonderes Interesse. Der Weg, der hiebei einzuschlagen wäre, ist im Prinzip derselbe wie der bei der Herstellung des Monelmetalls. Zur Verhüttung würden Kupfer-Nickel-Kobalt-haltige Erze in den für die zu erschmelzende Legierung erforderlichen Mengenverhältnissen gattiert und zu Stein verschmolzen. Der Stein wurde gebessemert, geröstet und das Oxydgemisch dann zu Metall reduziert.

Bei diesem Verfahren würden die Herstellungskosten die des Monelmetalls nicht wesentlich übersteigen, vorausgesetzt, daß man Erze mit einem Gehalt an Kupfer, Nickel und Kobalt zur Verfügung hat, welcher der geforderten Zusammensetzung der Kupfer-Nickel-Kobalt-Legierungen entspricht oder sie durch Gattieren verschiedener Erzsorten erreichen läßt. Auf diese Weise dürften auch Erze Verwendung finden können, bei denen sich bisher die Verhüttung wegen der hohen Trennungskosten des Kobalts vom Nickel bei einem gleichzeitigen Mangel an Absatzgebieten für das Kobalt verbot.

## Zusammenfassung.

1. Die binären Systeme Nickel-Kobalt und Kobalt-Kupfer wurden thermisch und magnetometrisch einer Nachprüfung unterzogen. An diese schließt sich die thermische und magnetometrische Bearbeitung des ternären Systems Kupfer-Nickel-Kobalt an.

2. An einer beschränkten Anzahl binärer und ternärer Kupfer-Nickel-Kobalt-Legierungen wurden Untersuchungen über ihre Härte, Fließgrenze und Beständigkeit gegen den Angriff von Salpetersäure und Schwefelsäure vorgenommen. Sie hatten folgendes Resultat:

*a)* Die jeweils härteste Legierung erhält man bei einem bestimmten Kupfergehalte, wenn man Kobalt und Nickel in gleichen Mengenverhältnissen zusetzt.

*b)* Die Fließgrenze verhält sich proportional den Härtezahlen.

*c)* Die Legierungen sind im allgemeinen gegen Schwefelsäure ziemlich beständig, werden aber sämtlich von Salpetersäure angegriffen.

* * *

Vorliegende Arbeit wurde im metallhüttenmännischen Institut der königlich technischen Hochschule zu Breslau ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem verehrten Chef, Herrn Prof. Friedrich, meinen besten Dank für seine tatkräftige Unterstützung auszusprechen.